JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN
VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **395.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1913.

Digitized by Google

Chemistry Lib.

Digitized by Google

QD1
J8
v. 395-396
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des 395. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Fichter, Fr., Max Jetzer und Robert Leepin, Über synthetische p-dialkylierte Dioxychinone und über Oxyperezon 1

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen:
Bredt, J., Untersuchung über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate. [Zwölfte Abhandlung.] . . 26

Aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München:
Piloty, O., und P. Hirsch, Pyrrolsynthesen aus Amidoketonen mit Ketonen und Ketonsäureestern 63

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen:
Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. [Abhandlung CXII.] 74

Rupe, H., Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen.
[IV. Abhandlung.] 87
[V. Abhandlung.] 136

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg:
Wedekind, E., Studien über das elementare Zirkonium. II 149

Mitteilung aus dem mediz.-chemischen Laboratorium der Jagiellonischen Universität:
Marchlewski, L., Zur Chemie des Chlorophylls. Antwort an Hrn. R. Willstätter 194

M644463
Digitized by Google

Seite

Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel:
Harries, C., Über die künstlichen Kautschuk-Arten. [II. Abhandlung.] 211
Derselbe, Vergleichende Untersuchungen über die Wärmepolymerisationsprodukte und die Autopolymerisate des β,γ-Dimethylbutadiens. (Nachtrag zur zweiten Abhandlung.) 264

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest:
Mauthner, F., Über eine neue Synthese des Syringaldehyds 273

Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Hannover:
I. Decker, Herman, Zur Darstellung von Säureamiden und Acylierung der Aminogruppe . . . 282
II. Derselbe, Walter Kropp, Heinrich Hoyer und Paul Becker, Dihydroisochinolin-Synthesen 299
III. Derselbe, Synthesen des Hydrastinins und seiner N-Homologen 321
IV. Derselbe und Paul Becker, Eine Synthese des Kotarnins und eine dritte Synthese des Hydrastinins 328
V. Dieselben, Synthesen von Tetrahydroisochinolinderivaten 342
VI. Dieselben, Über die quaternären Salze der Alkylidenamine und eine allgemeine Methode der Alkylierung primärer Amine zu sekundären 362
VII. Derselbe und Theodor Eichler, Über Pseudolaudanin 377

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

395. Band.

Über synthetische p-dialkylierte Dioxychinone und über Oxyperezon;

von *Fr. Fichter, Max Jetzer* und *Robert Leepin.*

(Eingelaufen am 12. November 1912.)

I. Synthesen neuer p-Dialkyldioxychinone.

In unseren früheren Mitteilungen[1]) wurde gezeigt, daß durch Reaktion von Oxalsäurediäthylester mit den Estern der Essigsäurereihe bei Gegenwart von Natriummetall und einem Verdünnungsmittel (Äther oder Benzol) symmetrisch dialkylierte Dioxychinone entstehen. Die Versuche hatten sich über Propionsäureester, n-Buttersäureester, Isovaleriansäureester, n-Capronsäureester, Phenylessigsäureester und Hydrozimtsäureester erstreckt. Wir sind nun in der Reihe der einbasischen gesättigten Fettsäureester noch weiter geschritten, und haben folgende neuen p-Dialkyldioxychinone dargestellt[2]):

Name	Synthese aus Oxalester und	Schmelzpunkt des Dioxychinons	Schmelzpunkt des Diacetates
p-Diisobutyldioxychinon	Isocapronester	217°	113,5°
p-Di-n-pentyldioxychinon	n-Heptylester	164°	74°
p-Di-n-hexyldioxychinon	n-Caprylester	154°	68°
p-Di-n-heptyldioxychinon	n-Nonylester	145°	77,5°
p-Di-n-octyldioxychinon	n-Caprinester	141°	—

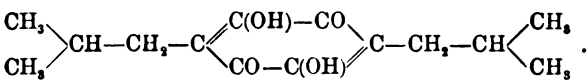
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2384 (1904); diese Annalen 361, 363 (1908).

[2]) Vgl. die frühere Zusammenstellung, diese Annalen 361, 370 (1908).

Digitized by Google

Die Reaktion verläuft indes vom Isocapronsäureester an beim Aufsteigen in der Homologenreihe immer träger und hat beim n-Caprinsäureester ihre Grenze erreicht. Mit Laurinsäureester oder Palmitinsäureester gelang es nicht mehr, eine Synthese zu erzielen.

1. *p-Diisobutyldioxychinon*,



23 g Natriummetall (= 1 Grammäquivalent) in Form dünn gepreßten, in kurze Stückchen zerschnittenen Drahtes werden in einem großen Erlenmeyerkolben mit 300 ccm reinem Benzol überdeckt und auf einmal mit einem Gemisch von 72 g Isocapronsäureester ($^1/_2$ Mol) und 73 g Oxalsäureester ($^1/_2$ Mol) versetzt. Nach kurzer Zeit wird das Natrium lebhaft angegriffen, und die Reaktion steigert sich zu solcher Heftigkeit, daß das Benzol zum aufgesetzten Steigrohr hinaussiedet. Nach etwa dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist das Natrium völlig verzehrt. Man vermischt nun mit Wasser, schüttelt die abgehobene Benzolschicht nochmals mit Wasser aus, läßt die wäßrige Lösung bis zum Verdunsten des gelösten Benzols stehen und versetzt dann mit verdünnter Schwefelsäure. Der rote, anfänglich schmierige Niederschlag nimmt nach mehrtägigem Stehen krümlige Beschaffenheit an und wird nach dem Abfiltrieren aus Alkohol oder aus Benzol krystallisiert. Das p-Diisobutyldioxychinon bildet glänzende, rote Flitterchen vom Schmelzp. 217—218° (im geschlossenen Röhrchen bestimmt), ist in konz. Schwefelsäure mit blauer, in Natronlauge mit violetter Farbe löslich, und zieht nur schwach auf gebeizte Baumwolle.

0,1439 g gaben 0,3522 CO_2 und 0,1042 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{20}O_4$	Gef.
C	66,63	66,75
H	7,99	8,10

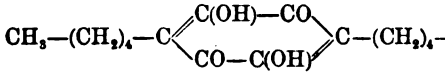
Digitized by Google

Das *p-Diisobutyldioxychinondiacetat* wird durch kurzes Erwärmen des Dioxychinons mit Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat bis zum Umschlag der zuerst rotvioletten Farbe in Hellgelb erhalten und nach dem Fällen mit viel Eiswasser aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 113,5°.

0,1564 g gaben 0,3691 CO_2 und 0,1034 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{24}O_6$	Gef.
C	64,25	64,36
H	7,19	7,39

2. *p-Di-n-pentyldioxychinon,*



Die Darstellung geschieht genau nach der oben gegebenen Vorschrift unter Verwendung von $^1/_2$ Mol n-Heptylsäureäthylester. Das Di-n-pentyldioxychinon krystallisiert aus Benzol, Alkohol oder Eisessig in schönen roten Blättchen vom Schmelzp. 164° und zeigt nur geringe Neigung zum Sublimieren; konz. Schwefelsäure löst es mit rein blauer, Natronlauge mit violettroter Farbe. Chrom- und Eisenbeize werden dunkelolive angefärbt.

I. 0,1281 g gaben 0,3209 CO_2 und 0,1000 H_2O.
II. 0,1677 g „ 0,4202 CO_2 und 0,1315 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{24}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	68,52	68,32	68,34
H	8,63	8,73	8,77

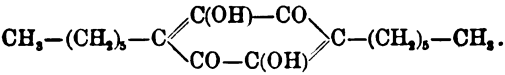
Das *p-Di-n-pentyldioxychinondiacetat* krystallisiert aus Alkohol in hübschen honiggelben glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 74°.

0,1551 g gaben 0,3757 CO_2 und 0,1074 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{32}O_6$	Gef.
C	65,89	66,06
H	7,75	7,75

Digitized by Google

3. *p-Di-n-hexyldioxychinon.*



Die Reaktion zwischen Oxalester, Caprylsäureester und fein zerschnittenem Natrium unter Benzol tritt erst nach längerem Stehen ein und verläuft ohne große Wärmeentwicklung. Das mit Alkohol gereinigte Produkt krystallisiert aus Benzol in schönen, roten Schuppen vom Schmelzp. 154°, ist wenig flüchtig, löst sich in konz. Schwefelsäure leicht erst beim Anwärmen mit blauer, allmählich in Braunrot übergehender Farbe, in Natronlauge violett, und färbt gebeizte Baumwolle nur schwach an.

0,1322 g gaben 0,3398 CO_2 und 0,1083 H_2O.

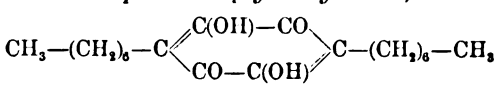
	Ber. für $C_{18}H_{28}O_4$	Gef.
C	70,09	70,10
H	9,15	9,16

Das *Di-n hexyldioxychinondiacetat* krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 68°.

0,1604 g gaben 0,3947 CO_2 und 0,1207 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{32}O_6$	Gef.
C	67,30	67,11
H	8,22	8,41

4. *p-Di-n-heptyldioxychinon,*



Zur Einleitung der Reaktion muß die Mischung von Natrium, Pelargonsäureester, Oxalester und Benzol auf dem Wasserbad erwärmt werden; das Natrium verschwindet im Verlauf etwa einer Woche bei Zimmertemperatur. Der rote Niederschlag des rohen Dioxychinons ist reichlich mit öligen Nebenprodukten vermischt. Das p-Di-n-heptyldioxychinon krystallisiert aus Benzol in roten fettglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 145°, ist wenig flüchtig, löst sich in konz. Schwefel-

Digitized by Google

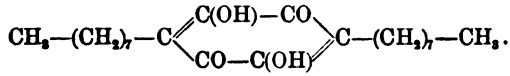
säure erst beim Anwärmen mit blauer, in Natronlauge wenig mit schwach rotvioletter Farbe, und zieht schwach auf gebeizte Baumwolle.

0,1320 g gaben 0,3451 CO_2 und 0,1130 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{32}O_4$	Gef.
C	71,37	71,30
H	9,59	9,43

Das *Diacetat* krystallisiert in kleinen, gelben, verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 77,5°.

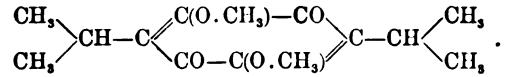
5. *p-Di-n-octyldioxychinon,*



Die Synthese mußte unter Anwendung von $^1/_{10}$ Mol Caprinsäureester durch anhaltendes Erwärmen auf dem Wasserbad erzwungen werden und lieferte in sehr schlechter Ausbeute das p-Di-n-octyldioxychinon, dessen glänzende, hellrote Blättchen bei 141° schmolzen, aber zur Analyse nicht ausreichten.

Im Anhang an die Synthesen seien noch einige Versuche beschrieben, welche die Kenntnis der p-Dialkyldioxychinone zu ergänzen bestimmt waren.

6. *p-Diisopropyldioxychinondimethyläther,*



Wenn man die Eigenschaften der p-Dialkyldioxychinone mit denen verwandter Körper vergleicht, so findet man in der Färbung der Chinone und der Alkalisalzlösungen sowie in der Indifferenz gegen Hydroxylamin und o-Diamine mehr Ähnlichkeiten mit der Chloranilsäure als mit dem nicht substituierten Dioxychinon von R. Nietzki und Friedrich Schmidt[1]). Eine ganz analoge Beziehung ergibt auch der p-Diisopropyldioxy-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 2374 (1888).

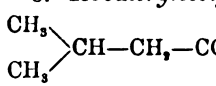
Digitized by Google

chinondimethyläther, der aus dem Silbersalz des p-Diisopropyldioxychinons bei mehrtägigem Schütteln mit Methyljodid (das mit Methylalkohol verdünnt ist) entsteht, und nach dem Abfiltrieren des Silberjodids beim Verdunsten der Lösung allmählich in Form dunkelroter Krystalle erscheint. Der Körper wird abwechselnd aus Petroläther und aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildet schließlich fast schwarze, im Sonnenlicht dunkelrot leuchtende Blättchen vom Schmelzp. 142°, die dem dunkelroten Dichlordimethoxychinon (Schmelzp. 141—142°) von F. Kehrmann[1]) viel ähnlicher sind als dem hellgelben Dimethoxychinon (Zersetzungsp. 220°) von R. Nietzki und F. Schmidt[2]).

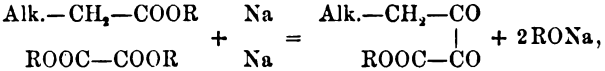
0,1471 g gaben 0,3589 CO_2 und 0,1047 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{20}O_4$	Gef.
C	66,63	66,54
H	7,99	7,96

6. *Isovalerylessigsäureäthylester*,



Wir hatten früher die Hypothese aufgestellt, daß bei der Synthese der Dialkyldioxychinone aus Fettsäureester und Oxalester unter dem Einfluß von Natriummetall zunächst ein α,β-Diketonester entstehe,



der dann die Ringkondensation erleide. Um die Zulässigkeit dieser Annahme zu prüfen, haben wir versucht, einen α,β-Diketonester mit längerem Alkylrest zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde auf dem von L. Bouveault und A. Bongert[3]) angegebenen Wege aus dem c-Isovalerylacetessigester durch Verseifen mit Ammoniak

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **40**, 365 (1889).

[2]) Vgl. auch R. Nietzki u. Rechberg, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1211 (1890).

[3]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 1088 (1902).

Digitized by Google

der *Isovalerylessigsäureäthylester* gewonnen, der unter 12,5 mm Druck bei 99,5° siedet, schwachen Fruchtgeruch aufweist, in Alkali löslich ist und mit Ferrichlorid intensive Rotfärbung zeigt. Das spezifische Gewicht bei 15° betrug 0,964.

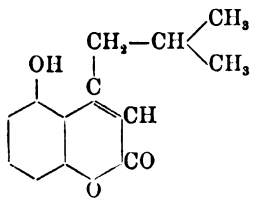
I. 0,1567 g gaben 0,3589 CO_2 und 0,1320 H_2O.
II. 0,1395 g „ 0,3200 CO_2 „ 0,1165 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	62,74	62,47	62,56
H	9,37	9,42	9,34

Der Isovalerylessigsäuremethylester ist von A. Bongert[1]), der n-Valerylessigsäureäthylester von E. E. Blaise und H. Luttringer[2]), der tert.-Valerylessigsäureäthylester von E. Wahlberg[3]) beschrieben worden.

Alle unsere Bemühungen und Versuche, aus dem Isovalerylessigsäureäthylester, von dem uns 125 g zur Verfügung standen, nach der Methode von L. Bouveault und A. Wahl[4]) zur Gewinnung des α,β-Diketobuttersäureesters, oder nach derjenigen von F. Sachs[5]) einen Diketonsäureester zu erhalten, schlugen indes fehl, so daß wir uns schließlich darauf beschränken mußten, unseren Ester durch zwei leicht darstellbare Abkömmlinge näher zu charakterisieren.

8. *Oxy-β-isobutylcumarin,*



Durch Kondensation von Isovalerylessigsäureester mit Resorcin in konz. Schwefelsäure nach v. Pechmann[6])

[1]) Compt. rend. **133**, 820 (1901).
[2]) Bull. soc. chim. [3] **33**, 1095 (1905).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2071 (1911).
[4]) Compt. rend. **138**, 1221 (1904).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3233 (1903).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2119 (1883).

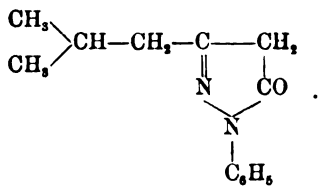
Digitized by Google

dargestellt, bildet das *Oxy-β-isobutylcumarin*, aus heißem Wasser krystallisiert, schöne, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 117°, und zeigt in alkalischer Lösung prachtvoll blaue Fluorescenz.

0,1480 g gaben 0,3872 CO_2 und 0,0880 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$	Gef.
C	71,52	71,35
H	6,47	6,65

9. *1-Phenyl-3-isobutyl-5-pyrazolon,*



Aus dem Isovalerylessigsäureester durch Kondensation mit Phenylhydrazin in der Wärme in Anlehnung an die Angaben von L. Knorr[1]) gewonnen, bildet das *1-Phenyl-3-isobutyl-5-pyrazolon* mikroskopisch feine Nädelchen vom Schmelzp. 105,5°[2]), aus viel heißem Wasser.

I. 0,1467 g gaben 0,3890 CO_2 und 0,1005 H_2O.
II. 0,1267 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 25° u. 741,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{16}ON_2$	Gef.
C	72,16	72,32
H	7,45	7,66
N	12,99	13,17

II. Die Ozonspaltung der p-Dialkyldioxychinone.

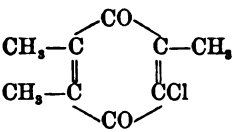
Die p-Dialkyldioxychinone zeigen eine merkwürdige Aufspaltung des Ringes beim Kochen mit Natriumhydroxydlösung, wobei infolge einer weiteren Veränderung der zunächst entstehenden *α*-Ketolacton-*γ*-carbonsäuren schließlich *dialkylierte Bernsteinsäuren* erhalten werden. Die Reaktion verläuft ziemlich glatt mit Dimethyl-, Di-

[1]) Diese Annalen **238**, 147 (1887).

[2]) Das isomere 1-Phenyl-3-tert.-butyl-5-pyrazolon von E. Wahlberg schmilzt bei 110,5—111,5°, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2071 (1911).

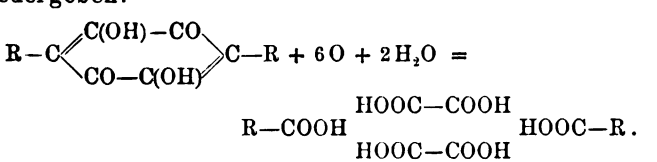
Digitized by Google

äthyl-, Diisopropyl-dioxychinon und mit Dioxythymochinon, dagegen konnten wir sie beim Dioxytoluchinon nicht beobachten.[1]) Ebensowenig gelang es uns neuerdings, mit dem *Chlorpseudocumochinon*[2]) .



die „Bernsteinsäurespaltung" zu erzielen, obschon hier die Möglichkeit der Bildung eines Oxychinons mit persubstituiertem Benzolkern Erfolg versprach und obschon 40 g Material verarbeitet wurden.

Bei weiteren Versuchen über das Verhalten der p-dialkylierten Dioxychinone entdeckten wir aber eine neue Methode zur Spaltung des Kerns, die eine völlige Zerlegung der Molekel in kleinere Spaltstücke erlaubt. Sie beruht auf der Einwirkung von Oxydationsmitteln, speziell von Ozon. Läßt man durch die Chloroformlösung eines p-Dialkyldioxychinons ozonisierten Sauerstoff durchstreichen, so hellt sich die Flüssigkeit allmählich auf, es scheiden sich Krystalle von Oxalsäure ab, und beim Verdunsten hinterbleibt eine Mischung von Oxalsäure und einer gesättigten Fettsäure. Die Fettsäure enthält ein Kohlenstoffatom mehr als die ursprüngliche Alkylseitenkette, oder es ist also ihre Molekel durch Herausspaltung der Seitenkette samt dem Ringkohlenstoff, an dem sie hängt, entstanden. Demnach kann folgendes einfache Schema den Verlauf der Oxydation wiedergeben:



[1]) Diese Annalen **361**, 376 (1908).

[2]) R. Nietzki und J. Schneider, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1426 (1894).

Digitized by Google

Wir haben bei der Oxydation mit Ozon in wasserfreiem Chloroform gearbeitet und also das von der Gleichung verlangte Wasser nicht bewußt zugesetzt. Indes erhält man lange nicht die dem Schema entsprechenden Ausbeuten an den Spaltsäuren. Ein Teil der Substanz wird weiter oxydiert zu Kohlendioxyd und Wasser, und so bildet sich das notwendige Wasser im Verlauf des Prozesses.

Die Reaktion beruht auf einer einfachen Oxydationswirkung des Ozons und nicht auf der intermediären Bildung von Ozoniden. Denn einerseits haben wir nie die Abscheidung eines Ozonides während des Prozesses beobachtet, und andererseits gelang es uns, in einem Falle genau dieselbe Oxydation mit Hilfe von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung hervorzurufen.

Benzochinon läßt bei der Einwirkung von Ozon in Chloroformlösung ein klebriges Ozonid oder richtiger Perozonid von der Formel $C_6H_4O_9$ ausfallen, das bei der Behandlung mit Wasser als Hauptprodukt Ameisensäure liefert. Aber das nicht alkylierte *Dioxychinon* und die *Nitranilsäure*[1]) werden ebenfalls wie die dialkylierten Dioxychinone ohne Abscheidung von Ozoniden gespalten, und zwar im Sinne obigen Schemas, indem Dioxychinon Ameisensäure und Oxalsäure, Nitranilsäure aber Ameisensäure, Oxalsäure und Salpetersäure liefert.

Das *Dioxythymochinon* oder Methylisopropyldioxychinon schließt sich in seinen Reaktionen den synthetischen symmetrisch-dialkylierten Dioxychinonen völlig an. So erleidet es auch die Ozonspaltung, doch konnten wir als Produkt derselben nur Oxalsäure und Isobuttersäure, nicht aber Essigsäure nachweisen. Man kommt dadurch zur Vermutung, daß die Oxydation vielleicht doch nicht einen so regelmäßigen symmetrischen Verlauf nimmt, wie es das obige Schema voraussetzt, sondern daß bei der Bildung

[1]) Dargestellt nach R. Nietzki, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3459 (1911).

Digitized by Google

der leicht nachweisbaren Spaltprodukte nur die *eine* Hälfte der Molekel beteiligt ist, während die andere völliger Zerstörung anheimfällt. So würden sich auch die geringen Ausbeuten an Spaltsäuren bei den symmetrisch-dialkylierten Dioxychinonen erklären.

1. *p-Diisopropyldioxychinon.*

Das p-Diisopropyl-dioxychinon ist durch die Synthese aus Isovaleriansäureester und Oxalester am leichtesten zugänglich[1]): darum wurden die Ozonisierungsversuche zuerst mit diesem Körper durchgeführt.

Je 1 g p-Diisopropyldioxychinon wird in reinem, über Natrium destilliertem Chloroform gelöst und unter Eiskühlung mit Ozon behandelt.[2]) Das infolge der tiefen Temperatur zum Teil wieder auskrystallisierte Dioxychinon verschwindet bald, die Farbe der Lösung wird blässer, und es scheiden sich kleine weiße Kryställchen von Oxalsäure ab. Wenn die Lösung entfärbt ist, wird die Oxalsäure abfiltriert, das Chloroform verdunstet und der Rückstand von sauer riechenden, mit Krystallen vermischten Öltropfen der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wodurch Isobuttersäure übergeht, während ein Rest von Oxalsäure zurückbleibt. Die Isobuttersäure wurde ins Calciumsalz verwandelt und dieses direkt mit dem Calciumsalz aus käuflicher Isobuttersäure verglichen.

Calciumisobutyrat aus p-Diisopropyldioxychinon:

0,1503 g verloren bei 165° 0,0435 H_2O und gaben 0,0677 $CaSO_4$.

	Ber. für $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$	Gef.
Ca	13,18	13,26
H_2O	29,60	28,94

Silberisobutyrat aus p-Diisopropyldioxychinon:

---

[1]) H. Jetzer, diese Annalen 361, 384 (1908).

[2]) Bezüglich der Apparatur vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4093 (1909).

Digitized by Google

0,2254 g gaben 0,2033 CO_2, 0,0775 H_2O und 0,1249 Ag.

	Ber. für $C_4H_7O_2Ag$	Gef.
C	24,62	24,60
H	3,62	3,84
Ag	55,36	55,41

Zur quantitativen Bestimmung der Ausbeute wurden mehrere Versuche so durchgeführt, daß die Säuren durch Destillation mit Wasserdampf getrennt und dann in Form der Calciumsalze gewogen wurden.

I. 1 g Diisopropyldioxychinon gab 0,412 g Isobuttersäure und 0,0865 g Oxalsäure.

II. 1 g Diisopropyldioxychinon gab 0,363 g Isobuttersäure und 0,0827 g Oxalsäure.

Nach der Gleichung

$$C_3H_7—C_6H_2O_4—C_3H_7 + 6O + 2H_2O = 2C_3H_7.COOH + 2H_2C_2O_4$$

sollten aus 1 g Diisopropyldioxychinon entstehen 0,7857 g Isobuttersäure und 0,8036 g Oxalsäure. Die erhaltenen Ausbeuten betrugen

	im Versuch I	im Versuch II
Isobuttersäure	52,4 Proz.	46,2 Proz.
Oxalsäure	10,7 „	10,2 „

Bei der Fahndung auf andere Oxydationsprodukte konnten wir beim Ozonisieren von Diisopropyldioxychinon regelmäßig Kohlendioxyd nachweisen, während Isobuttersäure und Oxalsäure unter denselben Bedingungen nicht merklich angegriffen werden.

2. *p-Dimethyldioxychinon.*

Das aus p-Xylochinon dargestellte p-Dimethyldioxychinon gab bei der Oxydation mit Ozon unter den oben geschilderten Erscheinungen Essigsäure und Oxalsäure. Ebenso wurde Essigsäure erhalten bei folgender Oxydationsmethode:

1 g p-Dimethyldioxychinon wird in 50 ccm doppeltnormaler Natronlauge gelöst und so lange mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert, bis die über dem Braunsteinniederschlag stehende Flüssigkeit schwach rosa gefärbt war; nach Entfernung des Niederschlags wurde

Digitized by Google

mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Die Essigsäure wurde als Bariumsalz isoliert.

Bariumacetat aus p-Dimethyldioxychinon mit Ozon:

0,3717 g, bei 140° getrocknet, gaben 0,3363 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_2H_3O_2)_2Ba$	Gef.
Ba	53,79	53,26

Bariumacetat aus p-Dimethyldioxychinon mit Kaliumpermanganat:

0,4840 g verloren bei 140—150° 0,0294 H_2O und gaben 0,4126 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$	Gef.
Ba	50,24	50,17
H_2O	6,58	6,07

3. *p-Diäthyldioxychinon.*

Das nach den Angaben von Fichter und Willmann[1]) bzw. Jetzer[2]) dargestellte p-Diäthyldioxychinon wurde in Chloroformlösung mit Ozon bis zur völligen Entfärbung behandelt, die ausgeschiedenen weißen Krystalle von Oxalsäure abfiltriert, die Chloroformlösung mit Wasser ausgeschüttelt (wobei eine Gasentwicklung auftritt) und die ihr so entzogenen Säuren durch Destillation mit Wasserdampf getrennt.

Silberpropionat aus p-Diäthyldioxychinon:

0,2115 g gaben 0,1581 CO_2, 0,0627 H_2O und 0,1259 Ag

	Ber. für $C_3H_5O_2Ag$	Gef.
C	19,90	20,38
H	2,79	3,31
Ag	59,65	59,52

Die erhaltenen Ausbeuten betrugen in zwei quantitativ verfolgten Ozonisierungsversuchen 39,4 und 47,0 Proz. der berechneten Menge Propionsäure und 23,5 bzw. 24,2 Proz. Oxalsäure.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2385 (1904).

[2]) Diese Annalen **361**, 382 (1908).

Digitized by Google

4. *Benzochinon.*

Je 1 g Benzochinon gibt beim Ozonisieren in reiner Chloroformlösung nach 2—3 Stunden einen fast weißen klebrigen Niederschlag, der an der Reagensglaswandung sehr fest haftet, und nach dem Abgießen des Chloroforms an feuchter Luft zersetzt wird; er wurde darum unter Eiskühlung durch einen trocknen Luftstrom von Chloroform befreit, in ein Schiffchen gebracht und in einem verschlossenen Wägegläschen rasch abgewogen. Das Ozonid zeigt keine Neigung zu explodieren.

I. 0,1720 g gaben 0,2068 CO_2 und 0,0498 H_2O.
II. 0,1713 g „ 0,2065 CO_2 „ 0,0400 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_6H_4O_9$	$C_6H_4O_8$	I	II
C	32,72	35,29	32.79	32,88
H	1,83	1,97	3,23	2,61

Wir haben nicht untersucht, ob das über die Formel des normalen Ozonids überschießende Sauerstoffatom infolge der Anwendung ungewaschenen[1]) Ozons oder infolge der Anlagerung von Sauerstoff an eine Carbonylgruppe gebunden ist.

Wenn das Benzochinonperozonid mit Wasser behandelt und die erhaltene Lösung destilliert wird, so geht *Ameisensäure* über. Aus dem Destillationsrückstand läßt sich mit Äther noch eine kleine Menge einer anderen Säure isolieren, die einstweilen nicht näher untersucht wurde.

5. *Dioxythymochinon.*

Wir haben im ganzen 20 g Dioxythymochinon in kleinen Portionen der Oxydation mit Ozon unterworfen und zum Zweck der Trennung der erhaltenen flüchtigen Säuren die Silbersalze mit Isoamylchlorid im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt, in Anlehnung an die Angaben von K. R. Haberland.[2]) Die Siedepunkte von Isoamylacetat

[1]) Oxozonhaltigen, C. Harries u. Ladenburg jun., Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 629 (1911).

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **38**, 217 (1899).

Digitized by Google

(142°) und Isoamylisobutyrat (168°)[1]) liegen genügend weit auseinander, um auch kleine Mengen der Ester sicher trennen zu können. In der Tat zeigte eine zwischen 160—172° aufgefangene Fraktion nach der Verseifung und Umwandlung ins Bariumsalz die erwartete Zusammensetzung des Isobutyrats.

0,2335 g verloren bei 150° 0,0053 H_2O und gaben 0,1719 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_4H_7O_2)_2Ba + {}^1/_2 H_2O$	Gef.
Ba	42,88	43,33
H_2O	2,81	2,26

Aber die Bariumsalze aus den niedriger siedenden, an Menge zurücktretenden Fraktionen erreichten lange nicht den Bariumgehalt des vermuteten Acetats, sondern waren im wesentlichen auch Isobutyrat. Ein anderer, auf Grund der Schwerlöslichkeit des Zinkisobutyrats durchgeführter Trennungsversuch erlaubte ebensowenig den Nachweis der Essigsäure zu erbringen.

III. Die Konstitution des Oxyperezons.

Die von Leopold Rio de la Loza in der mexikanischen Drogue Raíz del Pipitzahuac oder Radix Pereziae entdeckte Pipitzahoinsäure $C_{15}H_{20}O_3$ ist zuerst von Mason C. Weld[2]) und dann gleichzeitig von R. Anschütz[3]) und F. Mylius[4]) untersucht worden. Wir benützen im folgenden die von F. Mylius vorgeschlagene, einfachere und wohlklingendere Nomenklatur, wonach die Pipitzahoinsäure (die ja keine eigentliche Säure ist) als *Perezon* bezeichnet wird.

Anschütz und Mylius zogen aus ihren Versuchen den Schluß, daß das Perezon ein Oxychinon sein müsse. Anschütz löste die Formel $C_{15}H_{20}O_3$ auf in $C_6HO_2(OH)$

[1]) R. Schiff, diese Annalen 234, 344 (1886).

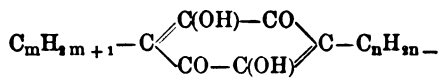
[2]) Diese Annalen 95, 188 (1855).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 709 (1885); R. Anschütz und J. W. Leather, ebenda 18, 715 (1885); diese Annalen 237, 90 (1887).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 480, 936 (1885).

Digitized by Google

$(C_mH_{2m+1})(C_nH_{2n-1})$, also in die eines Oxychinons mit einer gesättigten und einer ungesättigten Seitenkette, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der Seitenketten $m + n = 9$ sein muß. Beide Forscher erhielten durch Einwirkung von Anilin eine prachtvoll krystallisierte blaue Anilidoverbindung $C_{15}H_{19}(NH.C_6H_5)O_3$, die bei der Verseifung mit Säuren das rote *Oxyperezon* $C_{15}H_{20}O_4$ ergibt. Dieses Oxyperezon ist nun seinem ganzen Charakter nach ein richtiges Dialkyldioxychinon, und es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß seine Konstitution durch die symmetrische Formel



ausgedrückt werden muß. Damit war es aber in den Bereich unserer Untersuchungen gerückt; und nachdem es uns durch die liebenswürdige Vermittlung des Hrn. Juan Rio de la Loza in Mexiko gelungen war, eine genügende Menge Radix Pereziae zu erhalten, unternahmen wir eine Untersuchung des Oxyperezons mit dem Ziel, die Konstitution der Seitenketten auf Grund der an anderen Dialkyldioxychinonen bearbeiteten Spaltungsreaktionen zu erforschen.

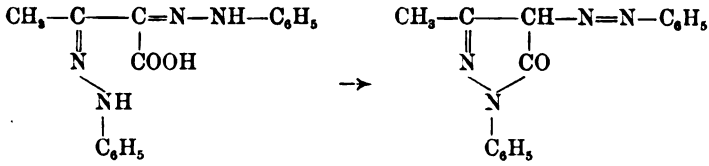
In den äußerlichen Charakteren schließt sich das Oxyperezon den synthetischen Dialkyldioxychinonen vollkommen an. Es läßt sich auch, wie jene, durch Reduktion bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid in das Tetraacetat eines Dihydrooxyperezons überführen.

Die *Ozonspaltung* brachte eine Überraschung, insofern überhaupt keine charakterisierbare flüchtige Fettsäure erhalten wurde. Dafür gab das Produkt der Ozonisierung nach dem Auflösen in Wasser beim Zusatz von Phenylhydrazin das von L. Knorr[1]) aus Rubazonsäure erhaltene Osazon der α,β-Diketobuttersäure (Diphenylhydrazinacetylglyoxalsäure), das durch die Leichtig-

[1]) Diese Annalen **238**, 196 (1887).

Digitized by Google

keit des Übergangs in das bequem identifizierbare 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azobenzol charakterisiert ist:



Man kann die Bildung des Osazons der Diketobuttersäure am besten durch die Annahme erklären, die ungesättigte Seitenkette des Oxyperezons sei ein *Propenylrest* und liefere bei der oxydativen Spaltung Crotonsäure bzw. als Oxydationsprodukt derselben Diketobuttersäure. Die Annahme bleibt auf realem Boden, insofern in vielen Pflanzenstoffen ungesättigte Seitenketten mit drei Kohlenstoffatomen vorkommen; im allgemeinen sind die Allylderivate häufiger, aber Propenylgruppen liegen beispielsweise im Anethol und im Asaron vor.

Wenn aber die eine, ungesättigte Seitenkette des Oxyperezons Propenyl ist, so bleiben für die gesättigte Seitenkette sechs Kohlenstoffatome übrig, sie muß ein *Hexyl* sein. Bei der Ozonspaltung bekommt man kein Spaltstück, das diesem Hexyl entspricht. Wenn die Spaltung einseitig verläuft wie beim Dioxythymochinon, so läßt sich dies völlig verstehen; aber selbst wenn sie vollkommen symmetrisch verliefe, so wäre noch in Betracht zu ziehen, daß die zu erwartende Heptylsäure ihrerseits vielleicht dem Ozon nicht Stand hält. Wir konnten beispielsweise Isoamylessigsäure durch länger fortgesetzte Behandlung mit Ozon zu einem erheblichen Teil oxydieren, wobei Bernsteinsäure entstand. Auch von der n-Capronsäure, der Önanthsäure, der Isoheptylsäure und anderen ist es bekannt, daß sie durch energisch wirkende Oxydationsmittel wie Salpetersäure oder Chromsäure gespalten werden können.

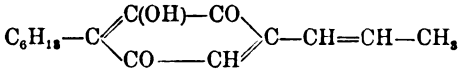
Es scheint, daß die erwartete Heptylsäure sich besser durch oxydative Spaltung des Perezons wird ge-

Digitized by Google

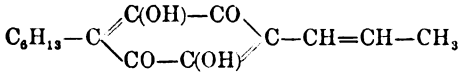
winnen lassen. Darauf deutet eine Notiz von F. Mylius [1]) über die Kalischmelze, und eigene, noch nicht abgeschlossene Versuche über die Oxydation von Perezon mit Wasserstoffsuperoxyd. Auch in der sonst kaum brauchbaren Arbeit von J. Mc Connel Sanders [2]) finden sich Andeutungen in derselben Richtung.

Die Hoffnung, das Oxyperezon nach der *Bernsteinsäurespaltung* zu zerlegen und seine Konstitution dadurch aufzuklären, hat sich bis jetzt nicht verwirklicht, insofern trotz Verarbeitung großer Mengen des Materials keine krystallisierten Produkte erhalten wurden. Vermutlich bringt die ungesättigte Seitenkette eine unerwünschte Komplikation.

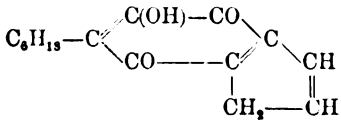
Aus der Erkenntnis des Propenylrestes läßt sich indes schon das Wesentliche über Perezon und Oxyperezon ableiten. Oxyperezon gibt nach F. Mylius unter dem wasserabspaltenden Einfluß mäßig erwärmter konz. Schwefelsäure ein gelbes, Perezinon genanntes Produkt von der Formel $C_{15}H_{18}O_3$; Perezon erleidet keine analoge Wasserabspaltung. Demnach tritt das zweite Hydroxyl im Oxyperezon an eine Stelle, die eine leichte Wasserabspaltung mit dem Propenylrest gewährleistet, und die drei Stoffe werden durch folgende Konstitutionsformeln repräsentiert:



Perezon



Oxyperezon



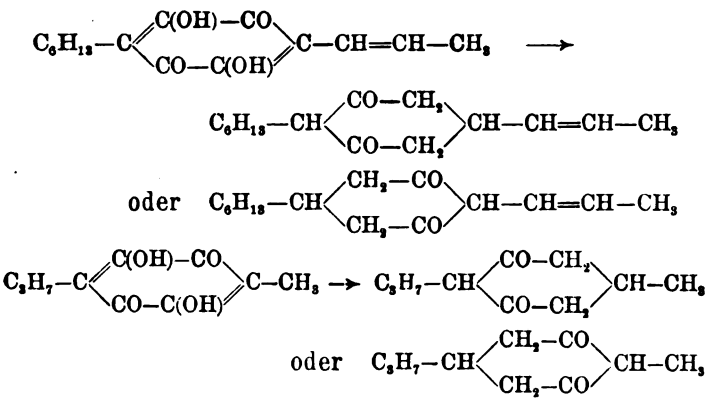
Perezinon

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 480 (1885).

[2]) Proceed. chem. Soc. **22**, 134 (1906).

Digitized by Google

Bei den vielen vergeblichen Versuchen zu Erzielung wohl charakterisierter Produkte bei der Spaltung des Oxyperezons mit Natronlauge haben wir gelegentlich eine Beobachtung gemacht, die einer neuen Reaktion der Dialkyldioxychinone entspricht. Es wurde nämlich gefunden, daß Oxyperezon bei der Einwirkung von Natriumamalgam in heißer wäßriger Lösung zu dem entsprechenden Dihydroresorcin, dem *Hexylpropenyldihydroresorcin* reduziert wird. Ganz entsprechend gibt Dioxythymochinon bei der Reduktion mit Natriumamalgam bei 100° das *Methylisopropyldihydroresorcin.* In beiden Fällen ist einstweilen nicht zwischen den zwei möglichen Formeln zu entscheiden:



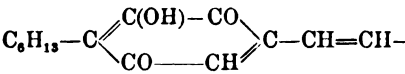
Aber die Eigenschaften des Dihydroresorcins und seiner alkylierten Homologen, wie sie durch die Arbeiten von G. Merling[1]) und D. Vorländer[2]) bekannt geworden sind, finden sich in so typischer Weise an unseren Produkten wieder, daß an ihrer Zugehörigkeit nicht gezweifelt werden kann. Auch Oxyhydrochinon gibt nach J. Thiele und K. Jäger[3]) bei der Reduktion mit Natriumamalgam Dihydroresorcin; das nicht alkylierte Dioxychinon läßt sich nach unseren Beobachtungen nicht glatt

[1]) Diese Annalen 278, 20 (1894).
[2]) Diese Annalen 294, 253 (1897).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2841 (1901).

Digitized by Google

reduzieren. Perezon eignet sich nicht zu diesen Versuchen. Die Reduzierbarkeit des Oxyperezons kann für die Richtigkeit des symmetrischen Baues der Formel ins Feld geführt werden, denn Pyrogallol wird nicht reduziert, und 1,2,3,5-Tetraoxybenzol gibt Phloroglucin.

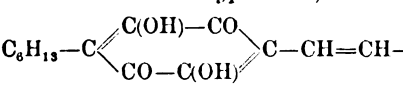
1. *Perezon*,



Die Radix Pereziae wurde fein gemahlen und in Portionen von $2^1/_2$—3 kg in einem einfachen Perkolator mit 6—7 Liter kaltem Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser gefällt, und der mit Wasser gewaschene Niederschlag mehrmals aus Alkohol krystallisiert, wodurch ein schönes Präparat vom Schmelzpunkt 104° erhalten wurde. Die Ausbeute beträgt 5 Proz. vom Gewicht der Wurzel.

Zur Darstellung des prachtvoll krystallisierten, dunkelblauen Anilidoperezons diente uns die Vorschrift von F. Mylius[1]).

2. *Oxyperezon*,



Auch das Oxyperezon haben wir im wesentlichen nach den Angaben von F. Mylius dargestellt. Da in diesem Falle die Innehaltung bestimmter Bedingungen wichtig ist, so geben wir eine genaue Vorschrift.

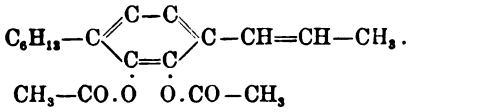
Je 20 g Anilidoperezon werden in 400 ccm Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 12 ccm konz. Schwefelsäure auf 200 ccm Wasser vermischt, und $1^1/_2$—2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Anilidoperezon völlig in Lösung gegangen ist. Die rote Lösung wird hierauf mit 400—500 ccm heißem Wasser vermischt, wodurch eine krystallinische Fällung von Oxyperezon entsteht. Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus Benzol

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 941 (1885).

Digitized by Google

in langen, gelbroten Nadeln vom Schmelzp. 138—139° erhalten. Das Oxyperezon löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe (nur das Di-n-hexyldioxychinon zeigt bei dieser Reaktion eine ähnliche Nuance, die anderen Homologen geben blaue Lösungen) und in Natronlauge mit violetter Farbe.

3. *Hexylpropenyltetraoxybenzol-tetraacetat,*



Durch Erhitzen von 2 g Oxyperezon in einer Mischung von 60 ccm Eisessig, 60 ccm Essigsäureanhydrid, 20 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 g Zinkstaub auf 120 bis 125° entsteht eine farblose Lösung, aus der bei vorsichtigem Fällen mit kaltem Wasser farblose Kryställchen von Hexylpropenyltetraoxybenzol-tetraacetat erhalten werden. Durch Lösen in reinem Benzol und Zusatz von Petroläther umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 97—98°. Er ist sehr empfindlich gegen verseifende Einflüsse, die gleichzeitig eine Rückoxydation zum Oxyperezon zur Folge haben.

I. 0,1531 g gaben 0,3578 CO_2 und 0,0982 H_2O.
II. 0,1498 g „ 0,3485 CO_2 „ 0,0987 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{30}O_8$	Gef. I	Gef. II
C	63,56	63,74	63,45
H	6,96	7,17	7,39

4. *Oxyperezon mit Ozon; Osazon der α,β-Diketobuttersäure.*

Je 0,5 g Oxyperezon wurden in 30—40 ccm Chloroform gelöst und bis zur völligen Entfärbung ozonisiert. Man versetzt dann die Chloroformlösung samt der ausgeschiedenen Oxalsäure mit etwa 30 ccm Wasser, trennt die Schichten, schüttelt das Chloroform nochmals mit Wasser durch und gibt endlich zu der wäßrigen Lösung

Digitized by Google

0,5—1 ccm Phenylhydrazin, wodurch nach einigem Stehen ein gelbroter, klebriger Niederschlag gefällt wird. Durch Behandeln mit wenig Alkohol wurden die Verunreinigungen entfernt, und das zurückbleibende gelbe Osazon der α,β-Diketobuttersäure dann aus Alkohol umkrystallisiert: haftet ihm noch schwerlösliches, weißes Phenylhydrazinoxalat an, so wird es durch Lösen in Chloroform davon befreit. Das Osazon kann aus Alkohol, aus Chloroform oder aus Aceton in glänzenden, gelben Nadeln krystallisiert werden; aber immer beim Erwärmen mit dem Lösungsmittel findet ein partieller Übergang in das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azobenzol statt, so daß der Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren sinkt, statt zu steigen. Er wird übrigens auch je nach der Raschheit des Erhitzens verschieden gefunden, von 209° (Japp und Klingemann[1]) bis zu 219° (L. Knorr gibt 212° an). Die Analysenzahlen sind durch die Beimengung des Pyrazolonazobenzols etwas entstellt.

I. 0,2106 g gaben 0,5064 CO_2 und 0,1162 H_2O.
II. 0,1424 g „ 24,0 ccm Stickgas bei 17° u. 736,5 mm Druck.
III. 0,2057 g „ 34,4 ccm „ „ 23° „ 745,3 mm „ .

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_4$	Gef. I	II	III
C	64,83	65,58	—	—
H	5,44	6,17	—	—
N	18,92	—	19,23	18,94

Alle diese Beobachtungen sind in voller Übereinstimmung mit den Angaben der älteren Autoren; die letzten Zweifel wurden durch direkten Vergleich mit einem nach Knorr dargestellten Präparat behoben, das sich nur durch seine reinere Färbung von unserem Produkt unterschied.

Zur vollständigen Umwandlung des Osazons der α,β-Diketobuttersäure in das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-azobenzol* genügt es nicht, nach Knorr das Osazon in Alkali zu lösen und dann anzusäuern, sondern man muß die alkalische Lösung kurze Zeit auf dem Wasser-

[1]) Diese Annalen **247**, 206 (1888).

Digitized by Google

bad *erwärmen.* Der beim Zusatz von Schwefelsäure erhaltene Niederschlag wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert und bildet prächtig orangerote Nadeln mit blauem Flächenschimmer, die bei 155—156° schmelzen und beim Mischen mit einem Sammlungspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigen.

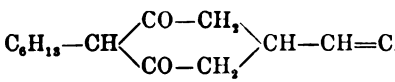
0,2028 g gaben 0,5166 CO_2 und 0,0981 H_2O.
0,1635 g „ 29,7 ccm Stickgas bei 20° u. 734,7 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}ON_4$	Gef.
C	69,03	69,47
H	5,07	5,41
N	20,15	20,46

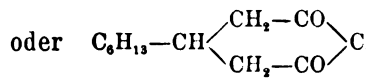
Die Ausbeute am Osazon der α,β-Diketobuttersäure beim Ozonisieren von Oxyperezon beträgt 1—1,5 g aus 10 g Oxyperezon. Übrigens gibt auch Perezon bei der Oxydation mit Ozon das Osazon.

Anhangsweise seien Versuche geschildert, welche die Oxydation der *Isoamylessigsäure* mit Ozon betreffen und welche dazu bestimmt waren, zu erklären, weshalb beim Ozonisieren des Oxyperezons von der längeren Seitenkette nichts übrig bleibt. Bei 5stündigem Ozonisieren von etwa 1 g Isoamylessigsäure in Chloroformlösung wurden 37 Proz. der Säure zerstört, bei 10stündigem Ozonisieren 48 Proz.; bei 15—20stündigem Ozonisieren ging die Zerstörung noch weiter, und während des Prozesses schieden sich kleine Kryställchen aus dem Chloroform aus, die durch Schmelzpunkt und Reaktionen als *Bernsteinsäure* erkannt wurden.

5. *Oxyperezon mit Natriumamalgam.*
Hexylpropenyldihydroresorcin,



oder



10 g Oxyperezon werden in etwa 40 ccm doppeltnormaler Natronlauge gelöst und nach dem Verdünnen

Digitized by Google

mit 200 ccm Wasser in einem starkwandigen Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt portionenweise mit 600—700 g Natriumamalgam versetzt. Dabei wird der Kolben ganz in ein Wasserbad versenkt und gut gegen Abkühlung geschützt, so daß die Temperatur möglichst nahe an 100° liegt. Als Verschluß dient ein Kork mit capillar ausgezogenem Glasrohr. Arbeitet man bei niederer Temperatur, so verläuft die Reduktion langsam und es entstehen wie in anderen ähnlichen Fällen nur ölige Produkte.[1])

Wenn die anfänglich violette Lösung farblos geworden ist und beim Ansäuern einen rein weißen Niederschlag gibt, ist die Reduktion beendet. Man kühlt ab, säuert mit Salzsäure an und läßt die milchig getrübte Flüssigkeit in der Kälte stehen: so entstehen Kryställchen, die, aus Eisessig umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 140—144° bilden.

I. 0,2175 g gaben 0,6110 CO_2 und 0,2025 H_2O.
II. 0,1657 g „ 0,4600 CO_2 „ 0,1545 H_2O.
III. 0,2213 g „ 0,6218 CO_2 „ 0,2123 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{24}O_2$	Gef. I	II	III
C	76,21	76,62	75,73	76,63
H	10,24	10,42	10,43	10,71

Das Hexylpropenyldihydroresorcin ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Essigester und Benzol, dagegen sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther. Die essigsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Phenylhydrazin grün und beim Zugeben von Salzsäure blau; die alkoholische Lösung wird durch Phenylhydrazin direkt blau gefärbt. Eine deutliche Farbreaktion mit Ferrichlorid ist nicht zu bemerken. Das Dihydroresorcin ist in wäßrigen Alkalien löslich und wird schon durch Kohlendioxyd wieder gefällt. Beim Umkrystallisieren aus wasserfreien Lösungsmitteln verwandelt es sich leicht in ein Öl. Beim Stehen im Vakuumexsiccator

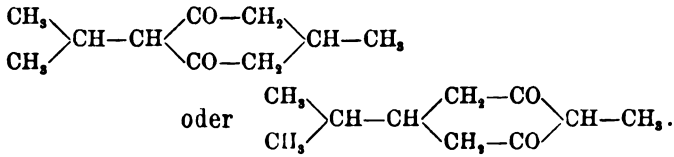
[1]) G. Merling, diese Annalen 278, 28 (1894). J. Thiele und K. Jäger, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2841 (1901).

Digitized by Google

über Schwefelsäure oder über Natriumhydroxyd zersetzt es sich und gibt eine gelbliche, sauer riechende, dickflüssige Masse. An der Luft hält es sich besser.

Die geschilderten Eigenschaften, der unglatte Schmelzpunkt und die Zersetzlichkeit stehen im besten Einklang mit den Angaben von D. Vorländer[1]) über das Phenyldimethyldihydroresorcin und ähnliche Homologe.

6. *Dioxythymochinon mit Natriumamalgam: Methylisopropyldihydroresorcin.*



Die Reduktion des Dioxythymochinons wird unter genau denselben Verhältnissen vollzogen wie diejenige des Oxyperezons und ergibt ein Produkt, das aus Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisiert und bei der Schmelzpunktsbestimmung bei 145° erweicht und bei 170° durchschmilzt. Das Methylisopropyldihydroresorcin ist etwas haltbarer als das Hexylpropenyldihydroresorcin, doch zersetzt es sich ebenfalls im Vakuumexsiccator.

I. 0,2184 g gaben 0,5716 CO_2 und 0,1912 H_2O.
II. 0,1598 g „ 0,4150 CO_2 „ 0,1373 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	71,37	71,38	70,83
H	9,59	9,79	9,61

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt, November 1912.

[1]) Diese Annalen **294**, 311 (1897).

Digitized by Google

Untersuchung über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate;

von *J. Bredt.*

[Zwölfte Abhandlung.]

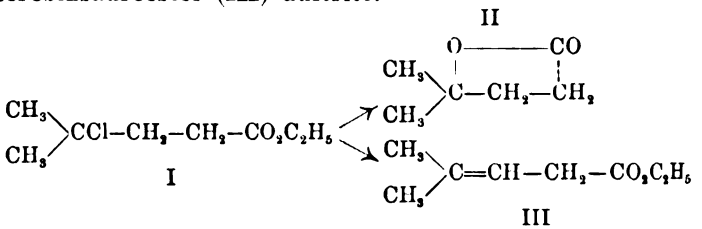
[Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingelaufen am 31. Oktober 1912.)

Einleitung und Übersicht.[1])

Im Gegensatz zu den Estern der α- und β-halogenierten Carbonsäuren sind die Ester solcher Säuren, welche ein Halogenatom in γ-Stellung zum Carboxyl enthalten, befähigt, bei der Destillation unter Abspaltung von Halogenalkyl in die entsprechenden Lactone überzugehen.[2])

So spaltet γ-Bromisocapronsäureester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Bromäthyl ab und bildet Isocaprolacton. Bei γ-Chlorisocapronsäureester (I) findet das gleiche statt, doch geht außerdem noch Abspaltung von Chlorwasserstoff vor sich, so daß als Destillationsprodukt neben Isocaprolacton (II) Brenzterebinsäureester (III) auftritt:



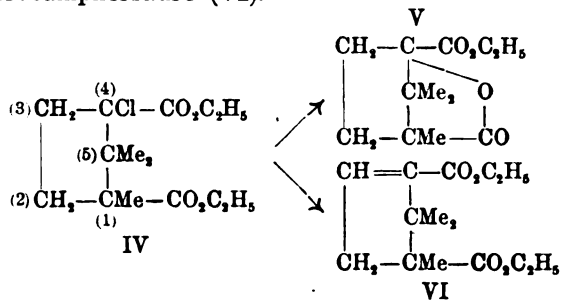
In Rücksicht auf diese von mir aufgefundene Reaktion wurde der gleiche Versuch mit dem Chlor-4-

[1]) Vorläufige Mitteilung Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1286 (1902).

[2]) Bredt, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 515 (1886).

Digitized by Google

camphersäurediäthylester (IV) gemacht und gefunden[1]), daß er sich beim Erhitzen genau ebenso verhält. Neben Chloräthyl entweicht auch Salzsäure und es bildet sich außer Camphansäureäthylester (V) der Diäthylester der Dehydrocamphersäure (VI).



IV

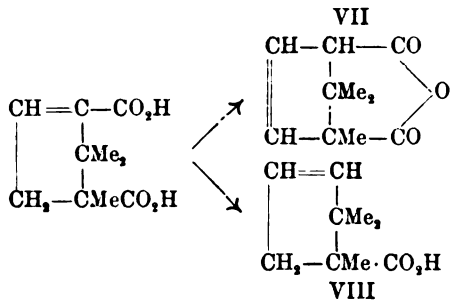
V

VI

Führt man die Zersetzung nicht mit einem Alkylester, sondern mit dem Phenylester der Chlor-4-camphersäure aus, so spaltet sich neben Salzsäure kein Chlorbenzol ab und es entsteht nur Dehydrocamphersäurephenylester. Die Ausbeute an diesem Ester wird eine sehr gute, wenn man die Salzsäureabspaltung durch Zusatz von trocknem Chinolin unterstützt. Die Dehydrocamphersäure ist nicht befähigt, ein Anhydrid zu bilden, sie verhält sich in dieser Beziehung so, wie die cis-trans-Camphersäure. Wird sie längere Zeit mit Acetylchlorid erhitzt, so entsteht in Hauptmenge das Chlorid der Dehydrocamphersäure. Nach dem Abdestillieren desselben im Vakuum bleibt eine sirupöse Masse zurück, die vorübergehend unlöslich in kohlensaurem Natron ist, und wahrscheinlich ein Doppelanhydrid oder gemischtes Anhydrid der Essigsäure mit Dehydrocamphersäure darstellt. Destilliert man aber die Säure unter gewöhnlichem Druck, so geht sie in das gut krystallisierende Anhydrid einer isomeren Säure, der Isodehydrocamphersäure (VII) über, gleichzeitig entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure die einbasische Camphonensäure (VIII).

[1]) Diese Annalen **299**, 137 (1897).

Digitized by Google



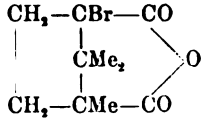
Daß die Dehydrocamphersäure den Charakter einer cis-trans-Verbindung hat, zeigt sich nicht nur durch das Ausbleiben der Anhydridbildung, sondern auch durch das Verhalten ihres Säurechlorides gegenüber Ammoniak. In einer kürzlich publizierten Abhandlung[1]) haben wir darauf hingewiesen, daß aus dem Chlorid der cis-trans-Camphersäure bei der Umsetzung mit Ammoniak ausschließlich Camphersäurediamid entsteht. Dehydrocamphersäurechlorid wird bei der gleichen Reaktion, wie wir im experimentellen Teil näher beschreiben werden, ebenfalls in das Diamid umgewandelt. Die Chloride der anhydrisierbaren Säuren zeigen dagegen ein durchaus anderes Verhalten. So bildet sich aus Phthalylchlorid mit Ammoniak hauptsächlich o-Cyanbenzoesäure, und aus dem cis-Camphersäurechlorid erhielten wir beim Eintragen in eine eisgekühlte Ammoniaklösung nur Campher-sec-ter-nitrilsäure und kein Diamid.

Durch diese Eigenschaften der Dehydrocamphersäure läßt sich auch die zunächst sehr auffallend erscheinende Tatsache erklären, daß das Brom-4-camphersäureanhydrid oder die entsprechende Chlorverbindung in keiner Weise zur direkten Halogenwasserstoffabspaltung innerhalb des Pentamethylenringes gezwungen werden kann, denn hierbei müßte das nicht existenzfähige Anhydrid der Dehydrocamphersäure (X) in die Erscheinung treten.

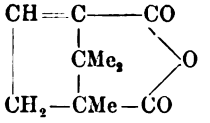
[1]) J. Bredt, S. Link und M. de Souza, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1419 (1912).

Digitized by Google

IX



X



Die diesbezüglichen Versuche mit Chinolin und Pyridin, welche zuerst von Maull[1]) und später von Aschan[2]) und Koch[3]) zu diesem Zweck ausgeführt wurden, blieben erfolglos. Wir haben daraufhin gezeigt[3]), daß die Anhydridbindung zuvor gelöst werden muß, um die Bromwasserstoffabspaltung im Pentamethylenring zu ermöglichen.

Der sterische Hinderungsgrund, welcher die Anhydridbildung bei der Dehydrocamphersäure unmöglich macht, wird am Kohlenstoffmodell leicht erkannt, die Carboxyle befinden sich zueinander in einer mittleren Lage zwischen cis- und cis-trans-Stellung, ich bezeichne sie als meso-trans-Lage, die räumliche Entfernung der Carboxyle voneinander ist hier fast ebenso groß, wie ihr Abstand in der isomeren cis-trans-Verbindung der Isodehydrocamphersäure. Ein Übergang von der meso-trans in die cis- oder cis-trans-Stellung ist nur durch Verschiebung der doppelten Kohlenstoffbindung möglich.

Zur Erläuterung gebe ich nachstehend die perspektivischen Zeichnungen der Kohlenstoffmodelle für die betreffenden gesättigten und ungesättigten Camphersäuren.

Unter denselben Bedingungen, wie im experimentellen Teil für die aktiven Säuren beschrieben, wurde die racemische Dehydrocamphersäure dargestellt. Dieselbe löst sich viel schwerer in Wasser, als die aktive Säure. Die Differenz der Schmelzpunkte ist noch größer als zwischen aktiver und inaktiver Camphersäure.

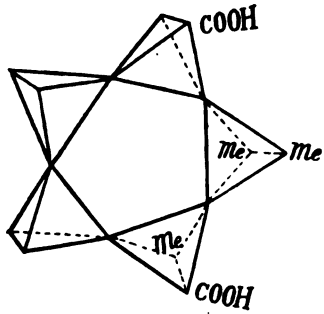
[1]) Inaug.-Dissertation München, S. 60 (1893). Rupe u. Maull, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1201 (1893).

[2]) Aschan, Über die Campherformel von Bredt, Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1441 (1894).

[3]) Bredt, Houben und Levy, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1286 (1902).

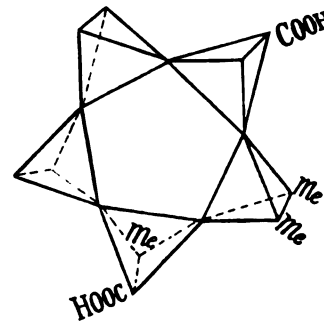
Digitized by Google

d-Camphersäure,	Schmelzp.	187°
(d + l)-Camphersäure,	„	204°
d-Dehydrocamphersäure,	„	202—203°
(d + l)-Dehydrocamphersäure,	„	228°



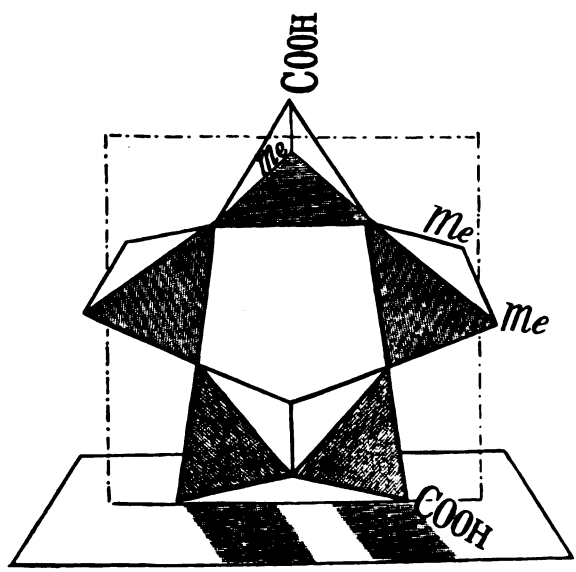
cis-Camphersäure.

Fig. 1.



cis-trans-Camphersäure.

Fig. 2.

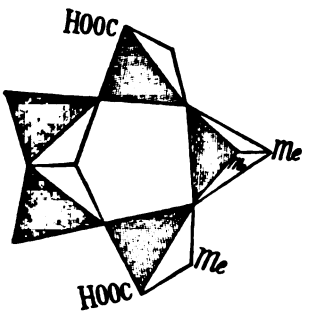


meso-trans-Dehydrocamphersäure.

Fig. 3.

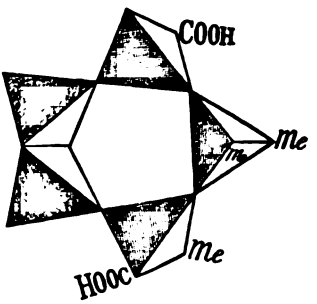
Digitized by Google

Das Rohprodukt der (d + l)-Dehydrocamphersäure schmolz bei 221—222°. Diesen Schmelzpunkt gibt



cis-Isodehydrocamphersäure.

Fig. 4.



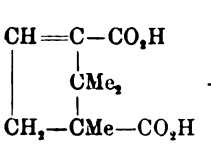
cis-trans-Isodehydrocamphersäure.

Fig. 5.

Komppa[1]) für seine synthetisch gewonnene inaktive Dehydrocamphersäure an. Hieraus und aus dem Verhalten der (d + l)-Dehydrocamphersäure beim Behandeln mit Bromwasserstoff und der Reduktion der so entstandenen Bromide, welche wir eingehend untersucht haben, ergibt sich mit aller Bestimmtheit, daß Komppa die (d + l)-Dehydrocamphersäure tatsächlich unter Händen hatte und von dieser aus zur inaktiven Camphersäure gelangt ist.

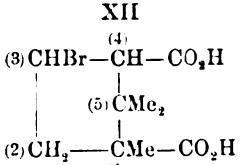
Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dehydrocamphersäure (XI) bilden sich zwei stereoisomere Brom-3-camphersäuren (XII) nebeneinander:

XI



+ HBr =

XII



Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol lassen sie sich voneinander trennen. Die eine in Benzol leicht lösliche Bromcamphersäure vom Schmelzp. 158—160°

[1]) Diese Annalen **370**, 209 (1909).

Digitized by Google

lieferte bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig cis-Camphersäure, während das in Benzol schwer lösliche Produkt vom Schmelzp. 232° bei der Reduktion ausschließlich cis-trans-Camphersäure gab. Die racemische Dehydrocamphersäure verhält sich ebenso, nur mit dem Unterschied, daß die Anlagerung von Bromwasserstoff bedeutend schwerer erfolgt. Es entsteht ein Gemisch der beiden stereoisomeren inaktiven Brom-3-camphersäuren. Ohne diese Reaktionsprodukte zu isolieren, reduzierte Komppa die auf dem Wege der Synthese hierbei entstandene sirupartige Masse mit Zinkstaub und Eisessig und erhielt eine Mesocamphersäure, welche er durch Behandeln mit Acetylchlorid nach dem Verfahren von Friedel in das Anhydrid der (d + l)-cis-Camphersäure und in die (d + l)-trans-Camphersäure zerlegen konnte.

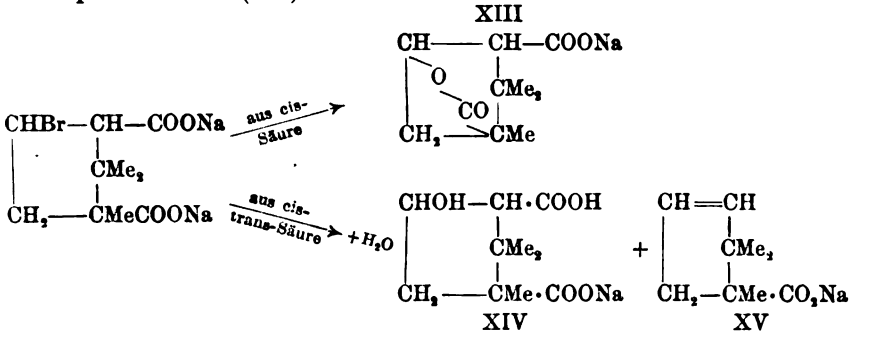
Durch die Methode, welche wir bei der entsprechenden aktiven Verbindung angewandt haben, gelang es uns, auch die beiden racemischen Brom-3-camphersäuren voneinander zu trennen. Wir erhielten hierbei in kleiner Menge ein in Benzol lösliches Hydrobromid vom Schmelzpunkt 188—190°, das offenbar die (d + l)-Brom-3-cis-camphersäure darstellte, und als Hauptprodukt einen in Benzol unlöslichen, bei 240° schmelzenden Körper, den wir bei der Reduktion als (d + l)-Brom-3-trans-camphersäure erkannten, denn es entstand daraus ausschließlich (d + l)-trans-Camphersäure. Letztere erwies sich als identisch mit Komppas[1]) synthetischer „r-Isocamphersäure".

Die beiden stereoisomeren Brom-3-camphersäuren zeigten charakteristische Unterschiede bei der Zersetzung durch Alkali. Aus Brom-3-cis-camphersäure bildet sich das Oxy-camphersäurelacton (XIII), eine mit Camphansäure isomere Lactonsäure, und daneben in Spuren eine einbasische, mit Wasserdämpfen flüchtige Säure. Die Brom-3-trans-camphersäure zerfällt dagegen bei längerem

[1]) a. a. O. Über die Bezeichnung „r" vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1525 (1894).

Digitized by Google

Kochen mit wäßrigem Alkali hauptsächlich in Oxy-3-transcamphersäure (XIV) und bis zu 10 Proz. in Camphonensäure (XV).



Zwingt man die Oxy-3-trans-camphersäure (XIV) durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid oder durch Destillation unter gewöhnlichem Druck zur Wasserabspaltung, so entsteht keine Lactonsäure, sondern das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure (VII).

Die von uns durchgeführten Reduktions- und Umsetzungreaktionen lassen darauf schließen, daß in der Brom-3-cis-camphersäure sowohl die Carboxyle untereinander als auch diese zum Brom die cis-Stellung einnehmen, daß dagegen in der Brom-3-trans-camphersäure das Brom zu dem benachbarten Carboxyl in der cis-Stellung steht, zu dem zweiten Carboxyl sich aber in cis-trans-Stellung befindet, weil hier trotz der γ-Stellung keine Lactonbildung erfolgt. Die bei der alkalischen Zersetzung der Brom-3-trans-camphersäure als Nebenprodukt entstehende einbasische Camphonensäure (XV) ist identisch mit der Camphonensäure (VIII), die wir bei der trocknen Destillation der Dehydrocamphersäure gewonnen haben[1]) und mit der von Noyes[2]) aus der Aminocamphonansäure (Aminolauronsäure) neben der sogenannten γ-Lauronolsäure erhaltenen festen Verbindung,

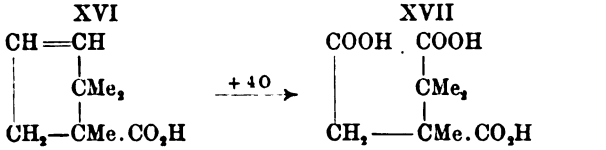
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1288 (1902).

[2]) Amer. chem. Journ. **16**, 506 (1894); **35**, 379 (1906).

Digitized by Google

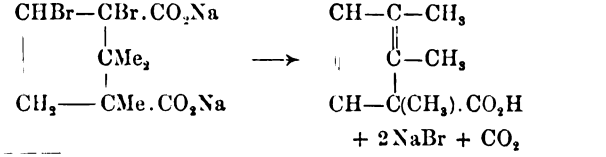
sie ist dagegen verschieden von der Fittig-Woringerschen Lauronolsäure (Laurolensäure).

Die Camphonensäure (XVI) wird ebenso wie die um CO_2 reichere Dehydrocamphersäure (XI) durch Salpetersäure oder Kaliumpermanganat zu Camphoronsäure (XVII) oxydiert, wodurch ihre Konstitution eindeutig festgelegt ist:



Die Einwirkung von Brom auf Dehydrocamphersäure erfolgt weit schwieriger als die von Bromwasserstoff. Es gelang uns nicht an Dehydrocamphersäure oder an Dehydrocamphersäureester Brom anzulagern, indem entweder die Reaktion ausblieb, oder unter Bromwasserstoffentwicklung erfolgte. Da es mit weiteren Schwierigkeiten verbunden war, die bromhaltigen Zwischenprodukte zu isolieren, so haben wir sofort auf die Endprodukte der Bromwasserstoffabspaltung hingearbeitet und dabei eine gut krystallisierte, einbasische Säure gewonnen, welche zwei Wasserstoffe weniger enthält, als die Laurolensäure und deshalb Dehydrolaurolensäure (XIX) genannt werden soll.

Die Entstehungsweise dieser Säure und ihr Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln machen es wahrscheinlich, daß bei ihrer Bildung eine Umlagerung erfolgt ist, ähnlich derjenigen, welche vom Bromcamphersäureanhydrid zur Laurolensäure[1]) führt und daß die neue Verbindung (XIX) aus dem zunächst gebildeten Camphersäuredibromid (XVIII) nach folgendem Schema entstanden ist:



[1]) Journ. prakt. Chem. 83, 400 (1911).

Digitized by Google

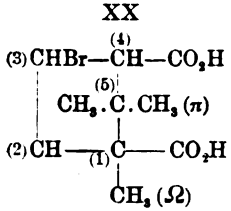
Über die Nomenklatur der substituierten Camphersäuren

Die Camphersäure enthält ebenso wie der Campher den Camphoceanring.[1]) Die Numerierung der Ringkohlenstoffe in der Camphersäure ist in dieser Abhandlung so gegeben worden, wie es zuerst durch von Baeyer und neuerdings von Grignard[2]) für den Campher geschehen ist. Die an den zwei gem-Methylen substituierten Camphersäurederivate hat Kipping[3]) mit dem Buchtstaben π bezeichnet. Für die Benennung derjenigen Abkömmlinge der Camphersäure, bei denen die Substitution am dritten, endständigen Methyl erfolgt, bringe ich den letzten Buchstaben des griechischen Alphabetes Ω in Vorschlag.

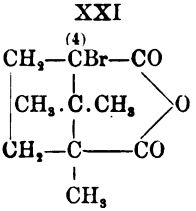
Als Beispiel für diese Bezeichnungsweise führe ich die vier bisher bekannten Monobromcamphersäuren an.

Die Brom-3-camphersäure (XX) und das Brom-4-camphersäureanhydrid (XXI) sind in vorstehender Abhandlung besprochen worden. Die π-Bromcamphersäure (XXII) wurde von Kipping[3]) dargestellt. Als Ω-Bromcamphersäure (XXIII) ist möglicherweise die Säure anzusprechen, welche Armstrong und Lowry[4]) durch Oxydation des β-Bromcamphers erhielten. Ob diese Säure die von Armstrong angenommene Konstitution einer Brom-2-camphersäure (XXIV) hat, bleibt nach den Untersuchungen von Forster[5]) über den β-Bromcampher zweifelhaft.

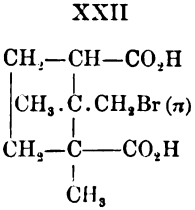
XX



XXI



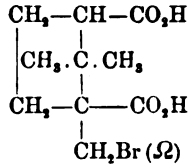
XXII



[1]) Diese Annalen **299**, 162 (1897).
[2]) Zentralbl. **1912**, I, 912.
[3]) Journ. chem. Soc. **69**, 918 (1896).
[4]) Journ. chem. Soc. **81**, 1467 (1902).
[5]) Proc. chem. Soc. **18**, 25 (1902); Journ. chem. Soc. **81**, 264 (1902); Zentralbl. **1902**, 659. Vgl. J. Bredt, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1290 (Anm.) (1902); **26**, 3055 (1893).

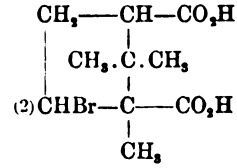
Digitized by Google

XXIII



oder

XXIV



Inhalt des experimentellen Teiles.

I. *Dehydrocamphersäure aus den Chlorcamphersäureestern und Derivate.*

1. Darstellung der Chlorcamphersäureester.
2. Dehydrocamphersäureester aus Chlorcamphersäureestern durch Abspaltung von Salzsäure.
3. Darstellung der freien (d)- und (d + l)-Dehydrocamphersäure sowie einiger Derivate.
4. Oxydation der Dehydrocamphersäure.
5. Zersetzung und Umwandlung der Dehydrocamphersäure durch Destillation unter gewöhnlichem Druck zu Isodehydrocamphersäureanhydrid und Camphonensäure.

II. *Über die Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Dehydrocamphersäure.*

1. Brom-3-camphersäure und Brom-3-isocamphersäure.
2. Reduktion der Brom-3-camphersäuren.
3. Zersetzung der Dehydrocamphersäure-hydrobromide (Brom-3-camphersäuren) mit Alkali.
4. Einwirkung von Brom auf Dehydrocamphersäurechloride und Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Natriumcarbonat zu Dehydrolaurolensäure.

Experimenteller Teil.

I. Dehydrocamphersäure aus den Chlorcamphersäureestern und Derivate.

(Mitbearbeitet von *J. Houben*, *P. Levy* und *S. Link*.)

1. Darstellung der Chlorcamphersäureester.

a) *Chlorcamphersäuredimethylester*, $C_8H_{13}Cl.(CO_2CH_3)_2$, entsteht, wenn Chlorcamphersäurechlorid[1]) mit einer Lö-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1425 (1912). Wird Chlorcamphersäurechlorid mit Methylalkohol zwei Stunden am Rückflußkühler

Digitized by Google

sung von Natriummethylat in Methylalkohol zur Umsetzung gebracht wird. Nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols wird mit Wasser vermischt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein öliger Rückstand, der bald erstarrt und, aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert, den Schmelzp. 56° zeigt. Der Siedepunkt liegt unter 15 mm Druck bei 158°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck findet vollständige Zersetzung statt. Dabei entstehen Produkte, von denen später die Rede sein wird.

I. 0,3861 g gaben 0,2065 AgCl.
II. 0,1514 g „ 0,0818 AgCl.
III. 0,2917 g „ 0,5875 CO_2 und 0,1912 H_2O.
IV. 0,2591 g „ 0,5194 CO_2 „ 0,1698 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_4Cl$	Gef. I	II	III	IV
Cl	13,49	13,23	13,37	—	—
C	54,88	—	—	54,93	54,67
H	7,24	—	—	7,28	7,28

b) *Chlorcamphersäurediphenylester*, $C_8H_{13}Cl(CO_2C_6H_5)_2$. Dieser Ester wurde aus Chlorcamphersäurechlorid und Natriumphenolat in großen Mengen dargestellt, da er sich durch seine Eigenschaften am geeignetsten zur Darstellung der Dehydrocamphersäure erwies.

In einem Schwickerathkolben von 3 Liter Inhalt wurden 24 g metallisches, drahtförmiges Natrium mit $1^1/_2$ Liter Ligroin (Siedep. 70—100°) und 100° g Phenol versetzt, das Gemisch wurde so lange sich selbst überlassen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, dann wurden weitere 100 g Phenol zugesetzt und im Wasserbade 6 Stunden erhitzt. Währenddessen mußte wiederholt umgeschüttelt werden, weil das ausgeschiedene

---

gekocht, so entsteht neben dem neutralen Methylester vom Schmelzpunkt 56° ein Chlorcamphersäuremonomethylester, welcher aus heißem Ligroin umkrystallisiert den Schmelzp. 112° zeigt. (Die Analysenzahlen finden sich in der Dissertation von J. Houben, Bonn 1898.)

Digitized by Google

Phenolat das unveränderte Natrium eingeschlossen hielt. Nach dem Erkalten wurden nach und nach 100 g Chlorcamphersäurechlorid zugegeben und dann nochmals 2 Stunden im Wasserbade bis zum Sieden des Ligroins erhitzt. Die Reaktionsmasse muß in einem großen Scheidetrichter (von etwa 3 Liter Inhalt) zur Entfernung des Phenols und des etwa noch vorhandenen Natriums zuerst mit Eiswasser und darauf wiederholt mit Natronlauge durchgeschüttelt werden.

Aus der getrockneten Ligroinlösung krystallisiert der Ester beim Stehen in langen Nadeln aus. Die hiervon abfiltrierte Lösung wurde zur Hälfte eingeengt und zwecks weiterer Krystallisation mit einer Kältemischung gekühlt. Der Ester zeigt aus Ligroin umkrystallisiert den Schmelzp. 89°. Aus je 100 g Chlorcamphersäurechlorid erhielten wir 129—132 g des umkrystallisierten Esters, d. h. 80 Proz. der Theorie an gereinigtem Produkt.

I. 0,2384 g gaben 0,5988 CO_2 und 0,1239 H_2O.
II. 0,2027 g „ 0,5102 CO_2 „ 0,1108 H_2O.
III. 0,2455 g „ 0,0906 AgCl.

	Ber. für $C_{22}H_{23}ClO_4$	Gef. I	II	III
C	68,32	68,50	68,65	—
H	5,95	5,78	6,07	—
Cl	9,16	—	—	9,13

Der Ester wurde aus Ligroin durch Verdunstenlassen einer kalt gesättigten Lösung in meßbaren rhombischen Krystallen erhalten.

c) *(d + l)-Chlorcamphersäurediphenylester* wurde aus dem racemischen Chlorcamphersäurechlorid in der vorher beschriebenen Weise dargestellt. Aus Ligroin krystallisiert er in glänzenden nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 74°. Eine 20prozentige Benzollösung dieses Esters zeigte sich bei der optischen Untersuchung vollkommen inaktiv.

Digitized by Google

2. Dehydrocamphersäureester (Formel VI) aus Chlorcamphersäureestern durch Abspaltung von Salzsäure.

In der Einleitung ist bereits gesagt worden, wie sich die verschiedenen in γ-Stellung gechlorten Ester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck verhalten.

Der Chlorcamphersäuredimethylester zerfällt dabei in Camphansäuremethylester und Dehydrocamphersäuredimethylester (vgl. Formel IV, V, VI). Der Chlorcamphersäurediphenylester spaltet dagegen nur Salzsäure, aber kein Chlorbenzol ab und bildet daher nur Dehydrocamphersäurediphenylester.

a) *Zersetzung des Chlorcamphersäuredimethylesters durch langsame Destillation.*

30 g reiner Dimethylester vom Schmelzp. 56° wurden zu je 10 g in einem Destillierkölbchen mit hochangesetztem Abflußrohr auf dem Drahtnetz erhitzt. Es trat mäßige Verkohlung ein, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Chlormethyl, welches mit grüner Flamme brannte. Nach etwa zweistündigem Erhitzen wurde die Temperatur so gesteigert, daß die bis dahin absichtlich vermiedene Destillation eintrat. Das Destillat ging zwischen 254 bis 285° über, die am höchsten siedenden Anteile wurden fest. Die Destillate wurden vereinigt und der flüssige Teil vom festen abfiltriert. Der feste Rückstand wog getrocknet 5,5 g, das Filtrat 16,5 g, letzteres mußte, nach der Menge der abgespalteten Salzsäure (= 2,7) zu urteilen, fast ganz aus ungesättigtem Dimethylester bestehen.

Camphansäuremethylester. Die feste, bei der Destillation des Chlorcamphersäuredimethylesters erhaltene Substanz ließ sich aus viel heißem Wasser umkrystallisieren. Die so erhaltenen, kleinen, glänzenden, quadratischen Krystalle zeigten neutrale Reaktion und den scharfen Schmelzp. 109°.

I. 0,2238 g gaben 0,5144 CO_2 und 0,1469 H_2O.
II. 0,2015 g „ 0,4603 CO_2 „ 0,1360 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	62,26	62,69	62,30
H	7,55	7,29	7,50

Dehydrocamphersäuredimethylester. Das obige, 16,5 g wiegende flüssige Destillat des Chlorcamphersäuredimethylesters konnte durch Fraktionierung unter vermindertem Druck leicht rein erhalten werden. Der Siedepunkt lag unter 15 mm Druck bei 137°.[1])

0,2786 g gaben 0,6545 CO_2 und 0,1970 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$	Bef.
C	63,72	64,07
H	7,96	7,91

b) *Dehydrocamphersäurediphenylester aus Chlorcamphersäurediphenylester durch Salzsäureabspaltung.*

α) *Durch Erhitzen* von 10 g des Phenylesters im Kölbchen mit hoch angeschmolzener Vorlage auf 200° erfolgt Abspaltung von Salzsäure. Nach 2 Stunden wurde unter 20—30 mm Druck langsam destilliert. Das von 190 bis 254° übergehende Produkt erstarrte in der Vorlage. Durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton und Waschen mit etwas kaltem Äther wurde eine schneeweiße Masse erhalten vom Schmelzp. 155°, welche bei der Elementaranalyse (siehe später) auf Dehydrocamphersäurediphenylester stimmende Zahlen ergab. Camphansäurephenylester entsteht dabei nicht.

β) *Durch Chinolin.* Da die Destillation des Chlorcamphersäurediphenylesters verhältnismäßig geringe Ausbeute an ungesättigtem Ester gegeben hatte (52 g Dehydrophenylester aus 130 g Chlorcamphersäurephenylester), so wurde versucht, die Chlorwasserstoffabspaltung durch Chinolin zu erreichen. Nach vielfach abgeänderten Versuchen haben wir folgendes Verfahren als das beste befunden.

[1]) Der Diäthylester der Dehydrocamphersäure, welcher aus dem später zu beschreibenden Chlorid der Säure mit Äthylalkohol erhalten wurde, hat den Siedep. 151° bei 14 mm.

Digitized by Google

Je 100 g Chlorcamphersäurediphenylester wurden in 350 g über Kalihydrat sorgfältig getrocknetem, dann frisch destilliertem Chinolin gelöst und in einem Rundkolben 6 Stunden im Paraffinbad auf 170—180° und darauf noch 2 Stunden auf 200° erhitzt. Die nach dieser Zeit auf 100° abgekühlte rötlich gelbe Masse wird in eine vorgewärmte Porzellanschale gegossen. Beim Stehen über Nacht erstarrte die Masse zu einem von schönen Krystallen durchsetzten festen Kuchen. Die Krystalle werden durch Absaugen auf der Porzellannutsche von der Chinolinmutterlauge befreit, mit etwas reinem Chinolin nachgewaschen, wobei sie fast weiß zurückbleiben. Die letzten Spuren des Chinolins werden durch Verreiben mit verdünnter Schwefelsäure und Wiederabsaugen entfernt. Durch Umkrystallisieren aus Aceton erhält man den Dehydrocamphersäurediphenylester ganz rein mit dem Schmelzp. 155°. Aus den Chinolinmutterlaugen krystallisieren bei längerem Stehenlassen noch weitere Mengen von Dehydrocamphersäurediphenylester aus.

I. 0,2631 g gaben 0,7294 CO_2 und 0,1436 H_2O.
II. 0,2332 g „ 0,6468 CO_2 „ 0,1286 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{22}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	75,43	75,61	75,64
H	6,28	6,06	6,13

Die Substanz zu Analyse I ist nach α) durch Erhitzen, zu Analyse II nach β) durch Chinolin gewonnen worden.

Der Dehydrocamphersäurephenylester zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln aus, woraus er umkrystallisiert und leicht in reinem Zustand gewonnen werden kann; so wird er von kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Ligroin, Benzol sehr wenig gelöst, heißes Aceton löst ihn ebenfalls nicht allzu reichlich, aber leichter als die übrigen Lösungsmittel, ausgenommen Chloroform, welches ihn auch in der Kälte reichlich aufnimmt.

Digitized by Google

c) (*d* + *l*)-*Dehydrocamphersäurediphenylester* wurde nach dem beschriebenen Verfahren, aus dem gechlorten Ester der racemischen Camphersäure dargestellt. Aus Alkohol wurde er in schönen glänzenden Krystallen mit dem Schmelzpunkt 133° erhalten. Eine Drehungsbestimmung ergab die Inaktivität dieses Esters. Bemerkenswert ist, was auch schon bei dem vorher beschriebenen racemischen Chlorcamphersäurediphenylester auffiel, daß die Schmelzpunkte dieser Ester tiefer liegen als die der entsprechenden aktiven Produkte. Dagegen schmilzt die racemische freie Camphersäure und, wie wir sehen werden, auch Dehydrocamphersäure erheblich höher als die aktive freie Säure.

3. Darstellung der freien (*d*)- und (*d* + 1)-Dehydrocamphersäure sowie einiger Derivate.

A. (*d*)-*Dehydrocamphersäure.*

Je 30 g Dehydrocamphersäurediphenylester wurden in der Hitze in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und mit einer wäßrig-methylalkoholischen Lösung von 50 g Kalihydrat versetzt, so daß der Ester eben gelöst blieb. Dann wurde zuerst 6 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, der Methylalkohol abdestilliert und noch weitere 4 Stunden in wäßriger Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Vor dem Einleiten der Kohlensäure wird die Lösung beinahe bis zur Trockne eingedampft, um die letzten Spuren des Methylalkohols zu entfernen.

Nach dem Auffüllen mit Wasser wird die Lösung in ein Standgefäß gebracht und 12 Stunden lang Kohlensäure mit vorgeschalteter Waschflasche am besten aus einer Bombe mit Reduzierventil eingeleitet. Hierauf wird zur Entfernung des Phenols öfters ausgeäthert, schließlich unter jeweiligem Zusatz von Wasser wiederholt auf dem Wasserbad eingedampft und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure vorsichtig gefällt. Die freie Säure wird aus Wasser oder Benzol umkrystallisiert und hat den Schmelzp. 202—203°.

Digitized by Google

Aus 30 g ungesättigtem Ester erhielten wir etwa 13 g Dehydrocamphersäure, also mehr als 90 Proz. der Theorie.

Dehydrocamphersäure ist wie die um zwei Wasserstoffe reichere Camphersäure eine zweibasische Säure.

0,2386 g, in warmem Wasser gelöst, verbrauchten 24,1 ccm $^n/_{10}$-KOH (Phenolphthalein), ber. 24,10 ccm für eine zweibasische Säure.

0,1544 g, in Aceton gelöst und mit Wasser verdünnt, verbrauchten 15,6 ccm, ber. 15,60.

I. 0,2041 g gaben 0,4553 CO_2 und 0,1290 H_2O.
II. 0,2689 g „ 0,5978 CO_2 „ 0,1694 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	60,61	60,84	60,63
H	7,07	7,02	7,00

Die Dehydrocamphersäure zeigt ein ähnliches Verhalten und annähernd denselben Schmelzpunkt wie die einbasische Camphansäure; deshalb muß der Ester, durch dessen Verseifung Dehydrocamphersäure gewonnen werden soll, absolut frei von Camphansäureester sein, damit ein reines Produkt erhalten wird. Wir haben im vorstehenden gezeigt, daß nur beim Chlorcamphersäurediphenylester die Bildung von Camphansäure mit Sicherheit vermieden wird, nicht aber bei den Alkylestern der Chlorcamphersäure. Aus diesem Grunde empfiehlt sich, zur Darstellung der Dehydrocamphersäure ausschließlich von Chlorcamphersäurediphenylester auszugehen.

Die Säure ist unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Da sie bei der Destillation möglicherweise in die ihr isomere Camphansäure übergehen konnte, wurde die Säure nach der Destillation abermals titriert.

0,1409 g, in warmem Wasser gelöst, verbrauchten 14,22 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Phenolphthalein), ber. 14,23.

Demnach war die Säure unverändert. Bei gewöhnlichem Druck destilliert, zersetzt sie sich vollständig zu Isodehydrocamphersäureanhydrid und Camphonensäure.

Digitized by Google

Eine Drehungsbestimmung der (*d*)-Dehydrocamphersäure ergab folgende Werte:

1. in Chloroformlösung $[\alpha]_D^{\gamma_1} = +118{,}6^0$, $c = 12{,}98$;
2. in absolutem Alkohol $[\alpha]_D^{\gamma_1} = +113{,}8^0$, $c = 7{,}88$.

a) *Dehydrocamphersäure-tert-monomethylester* bildet sich leicht als Nebenprodukt der freien Säure, wenn man beim Verseifen des Diphenylesters mit methylalkoholischem Kali etwas anders verfährt, als vorher beschrieben wurde. Wird nach beendeter Verseifung in die methylalkoholische Lösung Kohlensäure eingeleitet und die kalte alkalische Lösung, aus der Phenol und Methylalkohol durch Wasserdampf vorher vertrieben worden sind, mit Salzsäure ausgefällt, so erhält man den sauren Methylester in weißen Krystallen. Dieselben wurden nach dem Absaugen und Trocknen aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert. Die Dehydrocamphersäure bleibt dabei ungelöst zurück. Der Schmelzpunkt des aus Ligroin krystallisierten Säureesters liegt bei 96°. Aus Wasser umkrystallisiert bildet er glänzende Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

0,2265 g gaben 0,5156 CO_2 und 0,1550 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_4$	Gef.
C	62,26	62,08
H	7,55	7,60

0,2711 g verbrauchten 13,3 ccm $^n/_{10}$-NaOH, berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$ = 12,8 ccm.

Durch längeres Kochen mit überschüssigem Alkali in wäßriger Lösung tritt Verseifung ein. Die mit Salzsäure ausgefällte Dehydrocamphersäure hat den richtigen Schmelzp. 203°.

b) *Dehydrocamhpersäurechlorid*, $C_{10}H_{12}O_2Cl_2$, wurde durch Umsetzung von Dehydrocamphersäure mit PCl_5 im Schoße von niedrig siedendem Ligroin dargestellt und durch Vakuumdestillation gereinigt. Siedep. 139° bei 13,5 mm. Erstarrt bei niederer Temperatur. Schmelzpunkt etwa 50°.

Digitized by Google

I. 0,2178 g gaben 0,4059 CO_2 und 0,0997 H_2O.
II. 0,1230 g „ 0,1494 AgCl.
III. 0,1718 g „ 0,2097 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2Cl_2$	Gef. I	II	III
C	51,06	50,82	—	—
H	5,11	5,09	—	—
Cl	30,21	—	30,05	30,20

c) *Dehydrocamphersäurediamid*, $C_{10}H_{16}O_2N_2 + H_2O$. 12 g Dehydrocamphersäurechlorid in geschmolzenem Zustande ließen wir durch einen Tropftrichter zu 40 ccm bei 0° gesättigter Ammoniaklösung unter Umrühren mit der Turbine und Eiskühlung allmählich zutropfen. Dabei bildete sich nur das Diamid, aber nicht wie bei Einwirkung von Ammoniak auf Camphersäurechlorid[1]) die Nitrilsäure, denn beim Ansäuren einer Probe der ammoniakalischen Lösung entstand kein Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung wurde daher auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand pulverisiert und am Soxhlet mit Aceton extrahiert. Aus wenig heißem Wasser krystallisiert das Diamid in nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 191°.

Bei 95—100° tritt infolge von Krystallwassergehalt eine schwache Gasentwicklung im Schmelzröhrchen ein.

0,4407 g verloren bei 100° 0,0377 H_2O.
0,1554 g gaben 0,3180 CO_2 und 0,1188 H_2O.
0,1885 g „ 21,9 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2N_2 + H_2O$	Gef.
H_2O	8,41	8,56
C	56,07	55,82
H	8,41	8,49
N	13,08	13,01

d) *Dehydrocamphersaures Silber*, $(C_8H_{12}(CO_2Ag)_2 + H_2O)$.[2]) Die vereinigten, durch Titration gewonnenen Lösungen von dehydrocamphersaurem Kalium und Natrium wurden

[1]) Bredt, Link und de Souza, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1419 (1912).

[2]) Ester der Dehydrocamphersäure finden sich bereits früher in dieser Abhandlung beschrieben.

Digitized by Google

mit Silbernitratlösung gefällt, der ausgefallene weiße Niederschlag auf dem Filter mit Wasser gewaschen, auf dem Tonteller getrocknet und gepulvert 24 Stunden an der Luft liegen gelassen.

I. 0,2070 g verloren bei 120° 0,0089 H_2O und gaben geglüht 0,1029 Ag.
II. 0,2160 g gaben 0,0092 H_2O und 0,1077 Ag.
III. 0,1926 g „ 0,0961 Ag.
IV. 0,2589 g (einer anderen Darstellung) verloren bei 120° 0,0107 g und gaben 0,1287 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_4Ag_2 + H_2O$	Gef. I	II	III	IV
H_2O	4,19	4,30	4,26	—	4,13
Ag	50,16	49,71	49,86	49,89	49,71

Das Silbersalz ist in Wasser etwas löslich; es verwittert bei langem Liegen an der Luft. Auch das aus heißer oder alkoholischer Lösung gefällte Salz ist wasserärmer. Am Licht ist das dehydrocamyhersaure Silber verhältnismäßig beständig.

e) *Calciumsalz*, $C_{10}H_{12}O_4Ca + 4H_2O$. 1 g der Säure wurde in Wasser gelöst, mit Kalkmilch versetzt, abfiltriert und aus dem heißen Filtrat durch Einleiten von Kohlendioxyd der Überschuß von Kalk als Carbonat gefällt, abermals filtriert und auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten der sehr konzentrierten Lösung setzten sich Krystalle des Calciumsalzes ab, die 24 Stunden an der Luft getrocknet analysiert wurden.

I. 0,3335 g verloren bei 140—150° 0,0770 g und gaben 0,0607 CaO.
II. 0,2645 g „ 0,0609 H_2O und gaben 0,0484 CaO.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_4Ca + 4H_2O$	Gef. I	II
H_2O	23,38	23,09	23,02
Ca	12,99	13,00	13,07

B. *(d + l)-Dehydrocamphersäure.*

Unter denselben Bedingungen, wie bei der aktiven Säure beschrieben, wurde auch der ungesättigte Ester der racemischen Säure verseift. Die racemische De-

Digitized by Google

hydrocamphersäure löst sich viel schwerer in Wasser als die aktive Säure.

Das Rohprodukt schmilzt bei 221—222°, wie auch Komppa[1]) angibt. Die aus Eisessig umkrystallisierte Säure schmilzt dagegen 6 Grad höher, bei 228°.

0,2058 g gaben 0,4590 CO_2 und 0,1326 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$	Gef.
C	60,61	60,83
H	7,07	7,17

4. Oxydation der Dehydrocamphersäure.

a) *Mit Salpetersäure.* Die Dehydrocamphersäure oxydiert sich bereits mit ganz verdünnter Salpetersäure. 10 g reine Dehydrocamphersäure wurden mit einem Gemisch von 50 ccm rauchender Salpetersäure und 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa einer Stunde begann auf der Oberfläche der Flüssigkeit, in der sich die Dehydrocamphersäure glatt gelöst hatte, ein feiner Staub anzusammeln. Beim Erkaltenlassen der Flüssigkeit fielen lange Nadeln zu Boden, welche gleich durch ein Hartfilter abfiltriert wurden. Der abfiltrierte Stoff zeigte eine schöne hellblaue Farbe, er läßt sich aus Alkohol oder Benzol umkrystallisieren. Bei schnellem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt bei 155 bis 156°.

Durch schnelle Titration in alkoholischer Lösung erwies sich die Verbindung als einbasische Säure. Die Stickstoffbestimmung gab Zahlen, welche auf die Formel einer Nitronitritsäure (?) $C_9H_{14}O_6N_2$ stimmten. Die Elementaranalyse ist wegen der plötzlichen Zersetzung des Stoffes bisher nicht zur Ausführung gekommen. Offenbar ist diese Verbindung ein Zwischenprodukt der Reaktion, denn nach längerem Erwärmen der Salpetersäure ist sie nicht mehr vorhanden.

Die salpetersaure Lösung wurde noch 20 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, dann in einer

[1]) Diese Annalen **370**, 209 (1909).

Digitized by Google

offenen Schale zur Trockne gebracht und, um die letzte Salpetersäure zu entfernen, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser eingedampft. Es blieben 5,8 g eines gelblichen, bald erstarrenden Öles zurück, welches als Camphoronsäure erkannt wurde. Das charakteristische Bariumsalz wurde in bekannter Weise dargestellt und daraus die freie Camphoronsäure.[1]) Das Salz zeigte die Eigenschaft des camphoronsauren Bariums, sich in kaltem Wasser bedeutend leichter zu lösen als in heißem.

0,2314 g gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0,1906 $BaSO_4$.
0,2334 g „ 0,1924 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_9H_{11}O_6)_2Ba_3$	Gef.	
Ba	48,87	48,43	48,47

Die freie Säure hatte den Schmelzp. 156°. Bei der Titration zeigt sie die von dem einen von uns beobachtete Eigentümlichkeit, daß sie sich unter Eiskühlung scharf auf eine dreibasische, bei höherer Temperatur unscharf auf eine zweibasische Säure einstellen läßt.

0,1776 g gaben 0,3247 CO_2 und 0,1015 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{14}O_6$	Gef.
C	49,54	49,86
H	6,42	6,35

b) *Oxydation der Dehydrocamphersäure mit Kaliumpermanganat.* 5 g Dehydrocamphersäure wurden in 300 ccm stark verdünnter Sodalösung aufgelöst und aus einer Bürette kalte 1 prozentige Kaliumpermanganatlösung zugegeben, bis nach $^1/_2$ stündigem Stehenlassen trotz wiederholtem Schütteln der Flüssigkeit keine Entfärbung mehr erfolgte. Es wurden annähernd 1060 ccm verbraucht, entsprechend vier Sauerstoffatomen auf 1 Mol. Dehydrocamphersäure. Hierauf wurde von dem Manganschlamm abfiltriert und dieser mit Wasser ausgekocht, das Wasser zum Filtrat gegeben und die ganze Lösung auf etwa 30 ccm eingedampft. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung entstand kein Niederschlag, daher mußte sie ausgeäthert werden. Es zeigte sich, daß der größere

[1]) Bredt, diese Annalen 292, 75 (1896).

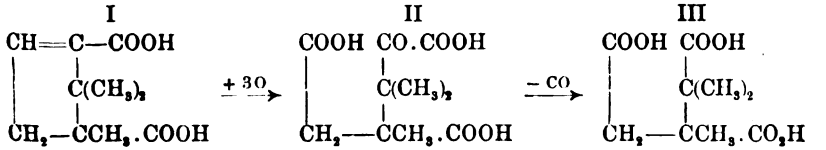
Digitized by Google

Teil sehr leicht, ein anderer nur äußerst schwer von Äther aufgenommen wurde. Deshalb wurden die drei ersten ätherischen Auszüge für sich verarbeitet. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine braungefärbte Masse, welche nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Mit Phenylhydrazin wurde daraus ein Niederschlag gefällt, der ebensowenig fest wurde. Der Ätherextrakt wurde daher im Vakuum bei 13 mm destilliert. Zwischen 195—210° ging ein hellgelbes, bald erstarrendes Öl über, welches sich durch das Bariumsalz und die daraus gewonnene freie Säure vom Schmelzp. 156° als Camphoronsäure erwies. Beide wurden in der vorher angegebenen Weise rein dargestellt.

0,1363 g Ba-Salz gaben 0,1128 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_9H_{11}O_6)_2Ba_3$	Gef.
Ba	48,87	48,66

Es ist anzunehmen, daß bei der Permanganatoxydation aus der Dehydrocamphersäure (I) zunächst eine Ketonsäure (II) entsteht, und daß diese bei der Destillation, ähnlich der Phenylglyoxylsäure $C_6H_5CO.COOH$ unter Abspaltung von Kohlenoxyd zerfällt und Camphoronsäure (III) bildet.



Kleine Mengen von Camphoronsäure lassen sich bereits vor der Destillation durch das charakteristische Bariumsalz nachweisen, ihre Bildung dürfte, wie bei der Behandlung der Dehydrocamphersäure mit Salpetersäure, auf eine weitere Oxydation der zunächst entstandenen Ketonsäure (II) zurückzuführen sein.

Der in Äther schwer lösliche Teil des bei der Oxydation der Dehydrocamphersäure mit Permanganat erhaltenen Produktes wurde nach längerem Stehen fest.

Digitized by Google

Durch Umkrystallisieren aus Essigester ließ sich eine Säure vom Schmelzp. 239° gewinnen, die sich bei der Titration als zweibasisch erwies und bei der Elementaranalyse auf die Formel einer Dioxycamphersäure $C_{10}H_{16}O_6$ annähernd stimmende Zahlen ergab.

Das Calciumsalz dieser Säure, welches sich in der Hitze mit 2 Mol., in der Kälte mit 3 Mol. Wassergehalt abscheidet, besitzt ein großes Krystallisationsvermögen. Diese Säure bedarf noch einer weiteren Untersuchung, da ihre bisher erforschten Eigenschaften sich nicht mit denjenigen decken, welche eine Dioxycamphersäure voraussehen läßt.

5. Zersetzung und Umwandlung der Dehydrocamphersäure durch Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Während die Dehydrocamphersäure unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig ist, erleidet sie bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zum Teil eine Umwandlung in das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure, andererseits Zersetzung zu Camphonensäure und einer flüssigen Säure von derselben Zusammensetzung wie die Camphonensäure, welche aber noch nicht vollkommen rein erhalten werden konnte. Da die flüssige Säure sich wahrscheinlich zur Isodehydrocamphersäure ebenso verhält, wie die Camphonensäure zur Dehydrocamphersäure, so würde sie als Isocamphonensäure zu bezeichnen sein.

Dehydrocamphersäure wurde in Mengen von je 16 g aus einem Kolben mit angeschmolzener Vorlage langsam destilliert. Zuerst gingen Wassertropfen über, dann folgte eine ziemlich große, bei 240—260° siedende Fraktion und endlich destillierte gegen 280° eine, zu einer gelben Masse erstarrende Fraktion über. Das Gewicht des Destillates betrug etwa 11 g. Die Trennung der verschiedenen dabei entstandenen Produkte geschah folgendermaßen: Das wachsartige Destillat wurde mit Äther aufgenommen und mit einer

Digitized by Google

Lösung von saurem kohlensaurem Natron geschüttelt. Dadurch ging die gebildete Camphonensäure und die Isocamphonensäure in Form des Natriumsalzes in die wäßrige Schicht, während das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure, welches sich in der Kälte mit Wasser erst allmählich hydratisiert, zusammen mit Spuren von lactonartigen Verbindungen im Äther gelöst blieb.

Isodehydrocamphersäureanhydrid hinterblieb beim Abdestillieren des Äthers als schwach gelb gefärbter fester Rückstand (2,7 g aus 16 g Dehydrocamphersäure). Aus niedrig siedendem Ligroin (Siedep. 35—70°) umkrystallisiert, wurde es in feinen Nadeln vom Schmelzp. 185,5 bis 186° erhalten.

0,1700 g gaben 0,4151 CO_2 und 0,1013 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$	Gef.
C	66,67	66,59
H	6,67	6,62

Isodehydrocamphersäure.[1]) Beim Kochen mit Wasser am Rückflußkühler geht das Anhydrid in die Säure über, welche unter diesen Umständen in derben Krystallen anschießt und sich im Äußeren sowie auch bezüglich der Löslichkeit in Wasser wesentlich von der Dehydrocamphersäure unterscheidet. Der Schmelzpunkt der Isodehydrocamphersäure liegt bei 181—182°.

0,2063 g, mit $^n/_{10}$-Natronlauge und Phenolphthalein titriert, verbrauchten 20,84 ccm, ber. 20,84.

0,1926 g gaben 0,4303 CO_2 und 0,1195 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$	Gef.
C	60,61	60,93
H	7,07	6,89

Isodehydrocamphersäure ist sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwerer löslich in kaltem Wasser und kaltem Ligroin.

---

[1]) Von der Isodehydrocamphersäure sollte nach Analogie der Camphersäure eine nicht anhydrisierbare cis-trans-Modifikation existieren. Mit Versuchen zu ihrer Darstellung sind wir beschäftigt.

Digitized by Google

So leicht wie das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure sich in die Säure verwandeln läßt, so leicht geht auch die Säure wieder ins Anhydrid über. Während die Dehydrocamphersäure gegen Acetylchlorid in der Kälte indifferent ist und auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid kein normales Anhydrid bildet, spaltet Isodehydrocamphersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Acetylchlorid unter Anhydridbildung heftig Salzsäure ab. Das gewonnene Anhydrid zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den richtigen Schmelzp. 185,5 bis 186°.

Camphonensäure. Wie vorher bemerkt, entstehen bei der trocknen Destillation der Dehydrocamphersäure neben der Isodehydrocamphersäure die Camphonensäure und Isocamphonensäure. Das Camphonensäuregemenge wurde aus der kohlensauren Natronlösung ausgefällt und mit Äther aufgenommen. Die Trennung der beiden Camphonensäuren ist eine mühsame und umständliche Operation. Sie wurde bisher nur teilweise und für den festwerdenden Anteil durch wiederholte fraktionierte Destillation im Vakuum und durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze erreicht. Weit leichter läßt sich diese feste, bei 155—156° schmelzende Camphonensäure aus dem neutralen Natronsalz des bei 232° schmelzenden cis-trans-Dehydrocamphersäure-hydrobromids gewinnen, welches im zweiten Teil dieser Abhandlung beschrieben ist.

Da die Camphonensäure mit der Laurolensäure (Lauronolsäure von Fittig und Woringer) isomer ist, so finden sich ihre Darstellung und Eigenschaften ausführlich an anderer Stelle[1]) im Zusammenhang mit denen der Laurolensäure beschrieben. Ebenso wird dort die neue Nomenklatur dieser Verbindungen begründet.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 87, 6 (1912).

Digitized by Google

II. Über die Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Dehydrocamphersäure.

(Mitbearbeitet von *S. Link* und *Th. Fußgänger.*)

1. Brom-3-camphersäure und Brom-3-isocamphersäure. (Formel XII.)

a) *Einwirkung von Bromwasserstoff in der Wärme auf d-Dehydrocamphersäure.*

Je 3 g Dehydrocamphersäure werden in 60 ccm (etwa 100 g) bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure gelöst und in geschlossenem Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich Krystalle aus, die sich beim Schütteln und weiteren Stehenlassen besonders bei Eiskühlung noch vermehren. Die Krystalle bestehen aus einem Gemenge von zwei *stereoisomeren Hydrobromiden der Dehydrocamphersäure.* Das Hydrobromid der cis-trans-Säure läßt sich leicht in reinem Zustand gewinnen, das der cis-Säure aber nur schwer und unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Nach dem Trocknen werden die Krystalle wiederholt mit Benzol ausgekocht. Das in Benzol unlösliche Produkt zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmelzp. 232°. Die durchschnittliche Ausbeute an diesem Produkt betrug 30 bis 40 Proz. der Theorie.

0,1673 g gaben 0,1122 AgBr.
0,2069 g „ 0,3253 CO_2 und 0,0973 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_4Br$	Gef.
Br	28,67	28,54
C	43,00	42,88
H	5,42	5,26

In heißem Benzol löslich ist ein zweites stereoisomeres Hydrobromid, und zwar, wie die spätere Untersuchung zeigte, das der cis-Camphersäure entsprechende. Beim Erkalten schied die Benzollösung Krystalle ab, die bei 168—170° unter starker Zersetzung und Gasentwicklung schmolzen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol stellte sich der Schmelzpunkt auf 158

Digitized by Google

bis 160° ein. Dies dürfte der richtige Schmelzpunkt sein, doch ist dabei zu bemerken, daß das niedrigschmelzende Hydrobromid im Gegensatz zu dem hochschmelzenden Isomeren sehr leicht bei längerem Kochen in organischen Lösungsmitteln, wie Essigester und Benzol, ebenso auch mit Wasser Bromwasserstoffsäure abspaltet.

0,1604 g gaben 0,1073 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_4Br$	Gef.
Br	28,67	28,43

Von demselben Produkt kann man weitere Mengen durch Ausäthern der bromwasserstoffsauren Mutterlauge erhalten.

b) *Einwirkung von Bromwasserstoff auf d-Dehydrocampher-säure in der Kälte.*

Auch in der Kälte läßt sich Bromwasserstoff an Dehydrocamphersäure anlagern, nur nimmt dieser Versuch sehr lange Zeit in Anspruch und liefert hauptsächlich das niedrig schmelzende Hydrobromid. Der Versuch wurde in dickwandigen Druckflaschen von 250 ccm Inhalt ausgeführt. Es wurden drei Proben von je 5 g Dehydrocamphersäure mit 120 ccm bei 0° gesättigter wäßriger Bromwasserstoffsäure angesetzt. Nach drei Monaten wurde der Inhalt auf Eis gegossen. Dabei schied sich ein Niederschlag aus, der abfiltriert und nach dem Trocknen aus Essigester umkrystallisiert, den Schmelzp. 175—178° zeigte.

0,1745 g gaben 0,1185 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_4Br$	Gef.
Br	28,67	28,92

Durch Erwärmen mit Benzol ließ sich der größte Teil der erhaltenen Krystalle in Lösung bringen und zeigte nach dem Wiederauskrystallisieren aus der erkalteten Lösung den Schmelzp. 158—160°. Ein kleiner hochschmelzender Teil war in Benzol schwer löslich. Weitere Mengen des niedrigschmelzenden Hydrobromids erhielten wir durch Ausäthern der bromwasserstoffsauren Mutterlauge.

Digitized by Google

c) *Einwirkung von Bromwasserstoff auf (d + l)-Dehydrocamphersäure in der Wärme.*

Der Versuch hat ergeben, daß Bromwasserstoff mit inaktiver Dehydrocamphersäure in der Hitze schwerer reagiert als mit aktiver Säure und in der Kälte ohne Einwirkung bleibt.

3 g (d + l)-Dehydrocamphersäure wurden mit 100 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in geschlossenem Rohr 18 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten und längerem Stehenlassen hatten sich reichliche Mengen von Krystallen abgeschieden, die auf einem Platinkonus abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen wurden. Die getrocknete Krystallmasse wurde dann mit Benzol ausgekocht. Es löste sich hierbei ein bromhaltiger Körper, der, beim Erkalten der Lösung auskrystallisiert, den Schmelzp. 188—190° zeigte. Denselben Körper erhielten wir auch aus dem bromwasserstoffsauren Filtrat durch Ausäthern. Aus Essigester krystallisiert, zeigte das Bromid den Schmelzp. 188—189° unter Zersetzung. Diese niedriger schmelzende Säure war aber in so geringer Menge entstanden, daß sie zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Die Hauptmenge der Krystalle war in Benzol ungelöst geblieben, sie wurden aus Essigester umkrystallisiert und hatten dann den Schmelzp. 239—240°.

0,1575 g gaben 0,1037 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_4Br$	Gef.
Br	28,67	28,02

Komppa[1]) hat bei seiner Synthese der Camphersäure bereits Bromwasserstoff-Eisessig auf Dehydrocamphersäure in der Hitze einwirken lassen. Über die entstandene „β-Bromcamphersäure“[2]) sagt er: „Da das

[1]) Diese Annalen **370**, 225 (1909).

[2]) Die Bezeichnung von Komppa „β-Bromcamphersäure“ ist nicht eindeutig, da es zwei stellungsisomere β-Bromcamphersäuren geben muß. Auch könnte man die Verbindung mit gleichem Recht γ-Bromcamphersäure nennen. Ich habe deshalb im vorstehenden den Namen Brom-3-camphersäure vorgeschlagen.

Digitized by Google

Additionsprodukt nach Abdunsten der Essigsäure im Vakuum-Kalk-Exsiccator nicht krystallinisch erhalten wurde, so wurde es nicht genau untersucht, sondern unmittelbar mit Zinkstaub und Eisessig reduziert."

Ein merkwürdiger Gegensatz besteht nach unserer Beobachtung zwischen der aktiven und inaktiven Dehydrocamphersäure in bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit gegen kalte Bromwasserstoffsäure. Die aktive Dehydrocamphersäure ist, wie wir zeigten, befähigt, wenn auch nur im Laufe längerer Zeit, so doch vollständig in der Kälte Bromwasserstoff anzulagern. Dagegen bleibt die racemische Säure, unter denselben Verhältnissen der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure ausgesetzt, gänzlich intakt. Die angewandte (d + l)-Dehydrocamphersäure wurde nach dreimonatigem Stehenlassen mit rauchender Bromwasserstoffsäure unverändert mit dem Schmelzpunkt 228° wiedererhalten. Auch in der Mutterlauge war ein bromhaltiges Produkt in bemerkenswerter Menge nicht enthalten.

2. Reduktion der Brom-3-camphersäuren.

a) *Reduktion der d-Brom-3-isocamphersäure* (Schmelzp. 232°).

4 g hochschmelzende Brom-3-camphersäure wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure (24 proz.) allmählich mit 5 g Zinkstaub versetzt. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde die Lösung heiß filtriert, der Zinkschlamm mit heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es schied sich hierbei ein Niederschlag aus, der sich beim Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Salzsäure noch vermehrte. Derselbe wurde abfiltriert und ging mit verdünnter Sodalösung in der Kälte digeriert unter Kohlensäureentwicklung in Lösung. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein weißer Niederschlag aus, welcher aus heißem Wasser umkrystallisiert den Habitus und den

Digitized by Google

Schmelzp. 173° der Isocamphersäure (cis-trans-Campher-säure) besaß.

0,1725 g gaben 0,3787 CO_2 und 0,1253 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	60,00	59,87
H	8,00	8,07

Das hochschmelzende Bromid ist demnach als das der Isocamphersäure zu betrachten.

b) *Reduktion der d-Brom-3-cis-camphersäure* (Schmelzp. 158—160°).

Die Reduktion der niedrigschmelzenden Brom-3-camphersäure wurde ebenso ausgeführt, wie die der hochschmelzenden. Ein Unterschied zeigte sich darin, daß das essigsaure Filtrat beim Einengen auf dem Wasserbade das Zinksalz der reduzierten Säure abschied. Dieses ließ sich durch Erwärmen mit wenig verdünnter Salzsäure leicht zerlegen. Aus der heißen Lösung krystallisierte dann die freie Säure und zeigte den Habitus der cis-Camphersäure; der Schmelzpunkt lag bei 178—180° statt 187°, ein Zeichen, daß sie etwas cis-trans-Säure enthielt. Beim Behandeln mit Acetylchlorid in der Kälte, nach der Methode von Marsh[1]) ging jedoch fast die ganze Menge in das Anhydrid vom Schmelzp. 223° über. Daraus läßt sich der Schluß ziehen, daß das niedrigschmelzende Hydrobromid das Bromid der cis-Camphersäure ist, welches noch Spuren von cis-trans-Säure enthält.

c) *Reduktion der (d + l)-Brom-3-isocamphersäure.*

Unter denselben Bedingungen wurden 3 g der racemischen, bei 239—240° schmelzenden Brom-3-camphersäure der Reduktion unterworfen. Beim Einengen der vom Zinkschlamm abfiltrierten Lösung schied sich zuerst auch das Zinksalz der reduzierten Säure ab. Dieses wurde abfiltriert und durch Erwärmen mit ganz verdünnter

[1]) Zentralbl. 1890, I, 219.

Digitized by Google

Salzsäure zerlegt. Die abgeschiedene Säure zeigte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 191° übereinstimmend mit der Angabe von Komppa[1]) für die synthetisch dargestellte (d + l)-cis-trans-Camphersäure (r-Isocamphersäure).

0,1888 g gaben 0,4151 CO_2 und 0,1368 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$	Gef.
C	60,00	59,94
H	8,00	8,05

3. Zersetzung der Dehydrocamphersäure-hydrobromide (Brom-3-camphersäuren) mit Alkali.

a) *Oxy-3-camphersäurelacton aus niedrigschmelzender Brom-3-cis-camphersäure* (Formel XIII).

12 g des niedrigschmelzenden Hydrobromids wurden mit einer wäßrigen Lösung von 8 g wasserfreiem Natriumcarbonat 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nachdem sich der ätherische Auszug einer angesäuerten Probe bromfrei erwies, wurde die ganze Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dann wurde wiederholt ausgeäthert, da das gebildete Produkt in Äther sehr schwer löslich ist. Die nach jeweiligem Verdunsten des Äthers erhaltenen Rückstände wurden krystallinisch fest und waren dann in trocknem Äther so gut wie unlöslich. Durch Auswaschen mit trocknem Äther wurden kleine Mengen zurückgebildeter Dehydrocamphersäure entfernt. Der Rückstand, aus Essigester umkrystallisiert, wurde in derben, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 228° erhalten.

0,1509 g gaben 0,3370 CO_2 und 0,0958 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$	Gef.
C	60,60	60,80
H	7,07	7,08

0,1882 g verbrauchten 9,46 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. auf die einbasische Lactonsäure 9,50.

[1]) Diese Annalen **370**, 229 (1909).

Digitized by Google

Die Mutterlauge des Essigesters, aus dem das Oxy-3-camphersäurelacton (Formel XIII) umkrystallisiert war, wurde zur Trockne gebracht und mit kleinen Mengen Wasser wiederholt eingedampft, um eine in Spuren darin enthaltene flüchtige Säure zu vertreiben. Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung krystallisiert dann eine weitere Menge von Oxy-3-camphersäurelacton in glänzenden langen Nadeln vom Schmelzp. 228° aus.

b) *Zersetzung der hochschmelzenden Brom-3-isocamphersäure unter Bildung von Oxy-3-isocamphersäure und von Camphonensäure* (Formel XIV und XV).

Die Zersetzung der hochschmelzenden Brom-3-camphersäure, für welche durch die Reduktion die cis-trans-Stellung der Carboxyle bewiesen wurde, erfolgte durch längeres Erhitzen ihres neutralen Natronsalzes in wäßriger Lösung.

Je 12 g des Bromproduktes wurden mit einer wäßrigen Lösung von 8 g wasserfreiem Natriumcarbonat 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Um das heftige Stoßen zu vermeiden, wurden einige Stücke eines durchlöcherten Platinbleches eingesetzt. Durch eine besondere Probe wurde festgestellt, daß die Bromabspaltung beendigt war. Dann wurde die ganze, durch Eis gekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und oft wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die ersten ätherischen Auszüge blieben nach dem Verdunsten des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers längere Zeit dickflüssig. Die späteren wurden sofort fest. In ersteren befand sich hauptsächlich die in Äther leicht lösliche Camphonensäure, in den späteren die schwer lösliche Oxy-3-camphersäure. Um die letztere, welche in Wasser leicht löslich ist, daraus zu verdrängen, wurde die Lösung vor dem Ausäthern mit Natriumsulfat abgesättigt. Die feste Oxysäure wurde durch Auswaschen mit Äther so weit wie möglich isoliert und das in Äther gelöste Gemisch von Oxysäure und Camphonensäure nach dem

Digitized by Google

Verdunsten des Äthers der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei geht die Camphonensäure in fester Form mit Wasserdämpfen über, sie läßt sich aus viel heißem Wasser umkrystallisieren und kommt in Form von Blättchen, Schmelzp. 155°, heraus. Sie ist identisch mit der Camphonensäure, welche wir durch trockne Destillation der Dehydrocamphersäure erhielten und im ersten Teil dieser Abhandlung erwähnt haben, sowie mit der festen, bei 152—154° schmelzenden Säure, welche nach Annahme von Noyes[1]) aus der flüssigen sogenannten γ-Lauronolsäure durch Einwirkung von Ätzkali entstanden ist.

Diese Camphonensäure findet sich an anderer Stelle[2]) im Zusammenhang mit der isomeren Laurolensäure ausführlich abgehandelt.

Die neben der Camphonensäure entstandene, bei der Wasserdampfdestillation nicht mit übergegangene feste Säure wurde ausgeäthert; der nach dem Abdestillieren des Äthers verbliebene Rückstand erstarrte allmählich und war dann unlöslich in Äther. Er wurde mit der ursprünglich vor der Vornahme der Wasserdampfdestillation in Äther ungelöst gebliebenen Säure vereinigt und aus Essigester umkrystallisiert. Schöne prismatische Krystalle vom Schmelzp. 194°.

0,1944 g gaben 0,3965 CO_2 und 0,1310 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$	Gef.
C	55,55	55,62
H	7,47	7,49

0,1727 g verbrauchten 15,52 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge, ber. auf die zweibasische Oxysäure 15,90.

Aus 12 g der hochschmelzenden Brom-3-isocamphersäure wurden 5 g Oxy-3-isocamphersäure erhalten.

Während das Oxy-3-camphersäurelacton unzersetzt destilliert, erleidet die Oxy-3-isocamphersäure (I) bei nicht zu langsamer[3]) Destillation eine Zersetzung, indem sie

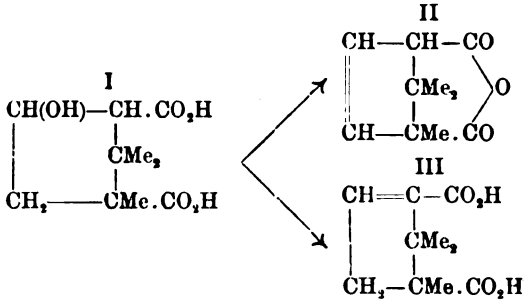
[1]) Am. Chem. Journ. 35, 384 (1906).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 87, 9 (1912).

[3]) Bei langsamer Destillation entsteht außerdem noch Camphonensäure.

Digitized by Google

zum Teil in das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure (II), teilweise aber in Dehydrocamphersäure (III) übergeführt wird.



Das Destillat wurde in Äther gelöst und mit einer Lösung von saurem kohlensauren Natron ausgeschüttelt. Dabei geht Dehydrocamphersäure in Lösung, während das Anhydrid der Isodehydrocamphersäure größtenteils ungelöst bleibt. Die mit Salzsäure ausgefällte Dehydrocamphersäure bildete nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser feine Blättchen vom Schmelzp. 200—201°. Die freie Isodehydrocamphersäure, welche in Wasser leichter löslich ist, als ihre isomere, krystallisierte nach dem Einengen der Mutterlauge in körnigen Krystallen aus und war, wie der Schmelzp. 177° zeigte, annähernd rein.

Es war vorauszusehen, daß sich bei der Destillation des Anhydrids der Oxy-3-isocamphersäure nur Isodehydrocamphersäureanhydrid bilden würde, da es ein Anhydrid der Dehydrocamphersäure nicht gibt. Diese Annahme hat sich bestätigt:

3 g Oxy-3-isocamphersäure wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid in geschlossenem Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Essigsäureanhydrid wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, welcher selbst nach längerem Stehenlassen nicht fest werden wollte, der trocknen Destillation unterworfen. Das Destillat erstarrte sofort, beim Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Ligroin bildeten sich daraus die charakteristischen, langen Nadeln des Isodehydrocamphersäureanhydrids vom annähernd

Digitized by Google

richtigen Schmelzp. 182°, die nach dem Kochen mit Wasser und Einengen der Lösung sich in den körnigen Krystallen der Isodehydrocamphersäure vom Schmelzpunkt 180° abschieden.

0,1885 g verbrauchten 18,85 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. auf die zweibasische Säure $C_{10}H_{14}O_4$ 19,04 ccm.

4. Einwirkung von Brom auf Dehydrocamphersäurechlorid und Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Natriumcarbonat.

Je 5 g Dehydrocamphersäurechlorid, dessen Darstellung sich im ersten Teil dieser Abhandlung beschrieben findet, wurden mit der berechneten Menge von 1,15 ccm Brom in geschlossenem Rohr 8 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die rötlich gefärbte, sirupöse Masse in verdünnte Natriumcarbonatlösung einfließen gelassen und die Röhre mit derselben Lösung ausgespült. Unter Gasentwicklung ging die Masse allmählich in Lösung. Nach beendigter Gasentwicklung wurde unter Zusatz von weiterem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann abfiltriert und die erkaltete Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dadurch fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich bromfrei erwies. Nach dem Absaugen dieses Niederschlags wurde die saure Mutterlauge ausgeäthert. Der nach dem Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand wurde, vereinigt mit dem zuerst ausgefallenen Produkt, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die hierbei in beträchtlicher Menge übergehende Verbindung verhielt sich gegen Permanganat wie eine stark ungesättigte Säure. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich und läßt sich aus verdünntem Alkohol oder aus Aceton umkrystallisieren. Die so gewonnenen schönen nadelförmigen Krystalle zeigten den Schmelzp. 149°.

0,1740 g gaben 0,4503 CO_2 und 0,1240 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2$	Gef.
C	71,04	70,59
H	7,89	7,92

Digitized by Google

0,4885 g verbrauchten 31,70 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. auf die einbasische Säure $C_9H_{12}O_2$ 32,13 ccm.

Bei der Oxydation mit Permanganat in der Kälte wurde die Säure vollständig zu Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure aufgespalten.

Die Besprechung der wahrscheinlichen Konstitution dieser Verbindung, welche zwei Wasserstoffe weniger enthält als die Laurolensäure und deshalb *Dehydrolaurolensäure* genannt werden soll, findet sich in der Einleitung zu vorstehender Abhandlung.

Pyrrolsynthesen[1]) aus Amidoketonen mit Ketonen und Ketonsäureestern;

von *O. Piloty* und *P. Hirsch.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 18. November 1912.)

Die Kombination von nascierenden Amidoketonen mit β-Ketonsäureestern in eisessigsaurer Lösung führt nach den Knorrschen Synthesen[2]) in vielen Fällen glatt zu Pyrrolderivaten, aus denen leicht Pyrrolhomologe gewonnen werden können. Meist sind es α,α'- und α,β'-Derivate, die so dargestellt wurden. Nach dieser Methode wurde auch das α,α',β-Trimethylpyrrol von Knorr und Heß[3]) erhalten. Die Synthese des Hämopyrrols[4]) voll-

[1]) Die vorliegende Arbeit wurde am 13. März 1912 als Doktordissertation der Universität München eingereicht.

[2]) Diese Annalen **236**, 292 (1896); Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2998 (1902) und ebenda **44**, 2758 (1911).

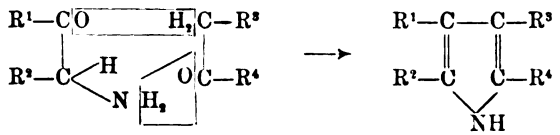
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2762 (1911).

[4]) a. a. O.

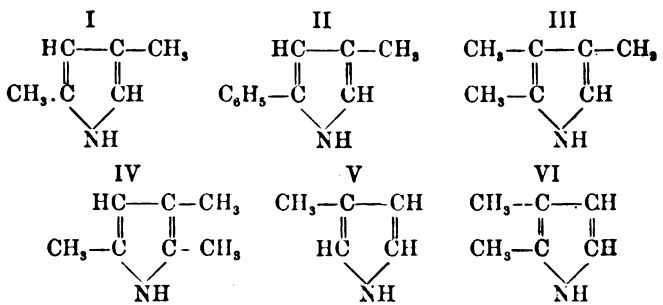
Digitized by Google

zogen die letzten Autoren aus Acetylaceton und Isonitrosoacetessigester. Dagegen scheint die Knorrsche Methode zu versagen für die Kombination von Amidoketonen mit Ketonen, ebenso wie diejenige mit komplizierten Ketonsäureestern wie dem Succinylobernsteinsäureester. Bei synthetischen Versuchen mit dem letzteren fand der eine von uns[1]), daß die Kombination mit Amidoaceton sich in alkalischer Lösung bewerkstelligen läßt. Seitdem haben uns zahlreiche Versuche gelehrt, daß diese letztere Methode sich auf eine Reihe von Fällen anwenden läßt, bei welchen die Knorrsche Methode versagt, und daß sie auch in solchen Fällen vorteilhaft angewendet werden kann, in welchen die Knorrsche etwas umständlich zum Ziele führt, indem sie gestattet, Amidoketone mit Ketonen zu vereinigen und so *direkt* zu Pyrrolhomologen zu gelangen.

In der folgenden Mitteilung haben wir nach dieser Methode 1. Amidoketone mit Ketonen und 2. Amidoketone mit Ketonsäureestern behandelt. Schematisch verläuft die Reaktion nach folgendem Bilde:



Wir erhielten so folgende Homologe des Pyrrols:



In die β-Stellungen ließen sich auch nach dieser Methode längere Seitenketten nicht bringen und daher

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 43, 489 (1910).

Digitized by Google

lieferte sie auch keines der isomeren Hämopyrrole. Die Ausbeuten sind in den einzelnen Fällen sehr verschieden und werden geschmälert durch die Entstehung der den jeweilig verwendeten Amidoketonen entsprechenden Pyrazine.

Die Amidoketone wurden im allgemeinen nach der Methode von Gabriel und Pinkus[1]) aus den Isonitrosoverbindungen dargestellt.

Die sämtlichen Versuche wurden so ausgeführt, daß die mit überschüssigem Alkali versetzte wäßrige Lösung des salzsauren Amidoketons mit dem betreffenden Keton oder Ketonsäureester in verschlossenen Flaschen bei gelinder Wärme stehen gelassen wurde.

I. Pyrrole aus Amidoketonen und Ketonen.

a,β'-Dimethylpyrrol.

Das Reaktionsgemisch wurde hergestellt aus 25 g (1,4 Mol.) Amidoacetonchlorhydrat und 10 g (1 Mol.) Aceton und 100 ccm 30prozentiger Natronlauge. Nach etwa 10tägigem Stehen war das Aceton zum größten Teil verschwunden und es hatte sich eine Schicht von Dimethylpyrrol angesammelt. Die ganze Masse wurde mit Wasserdampf destilliert, das Destillat unter Zusatz von Ammonsulfat ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des allergrößten Teils des Äthers auf dem Dampfbade das Pyrrol im Vakuum destilliert unter vollkommenem Schutz vor dem oxydierenden Einfluß der Luft. So wurden 4,5—4,8 g d. i. 30 Proz. der Theorie an Dimethylpyrrol gewonnen, die bei 10 mm zwischen 62 und 63° siedeten. Das Produkt zeigte sich identisch mit dem von Knorr[2]) aus Isonitrosoaceton und Acetessigester zuerst gewonnenen Dimethylpyrrol. Ein nach dieser letzteren Methode dargestelltes Präparat ließ sich ebenso wie das nach unserer

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2200 (1893).

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

Methode gewonnene nach Marchlewski[1]) und Robel mit Diazobenzolchlorid zu einem zinnoberroten, in spitzen Nadeln krystallisierenden Produkte kuppeln.

I. 0,2352 g gaben 0,6489 CO_2 und 0,2000 H_2O.
II. 0,1726 g „ 0,4780 CO_2.
0,1720 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 20° u. 714 mm Druck.

	Ber. für C_6H_9N	Gef. I	Gef. II
C	75,79	75,24	75,53
H	9,47	9,51	—
N	14,74	14,76	—

α-Phenyl-β'-methylpyrrol.

10 g Amidoacetonchlorhydrat in 50 ccm 20 prozentiger Natronlauge und 5 g Acetophenon wurde 4 Wochen stehen gelassen. Bei der Wasserdampfdestillation wurde ein Teil des Acetophenons unverändert zurückgewonnen, dann erst ging das Pyrrol sehr langsam über und erstarrte in der Vorlage zu glänzenden weißen Krystallen. Das Produkt wurde abfiltriert und aus einer Mischung von 3 Tln. Wasser und 1 Tl. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1 g. Schmelzp. 152°. In Äther sehr leicht, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Gibt mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäure kein krystallisiertes Pikrat.

0,1200 g gaben 0,3684 CO_2 und 0,0760 H_2O.
0,0934 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 23° und 714 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}N$	Gef.
C	84,08	83,73
H	7,01	7,08
N	8,91	9,05

α,β.β'-Trimethylpyrrol.

20 g Amidoacetonchlorhydrat und 10 g Methyläthylketon in 100 ccm 30 prozentiger Kalilauge 20 Tage stehen gelassen, dann mit Dampf destilliert, wurden auf die gewöhnliche Weise verarbeitet. Das Produkt geht bei der Destillation im Vakuum bei 10 mm zwischen 71 und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 43, 260 (1910).

Digitized by Google

72,5° als farbloses Öl über, welches in der Eiskälte erstarrt, bei Zimmertemperatur wieder flüssig wird. Ausbeute 4,2 g, d. i. 28 Proz. der Theorie.

0,1591 g gaben 0,4492 CO_2 und 0,1399 H_2O.
0,1172 g „ 14,1 ccm Stickstoff bei 24° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{11}N$	Gef.
C	77,06	77,00
H	10,09	9,84
N	12,84	13,10

Pikrat. Mit feuchtätherischer Pikrinsäure liefert die ätherische Lösung des Pyrrols ein sofort ausfallendes Salz, das aus absolutem Alkohol umkrystallisiert unregelmäßig gezackte, gelbe, prismatische Blättchen bildet und bei 140° unter Zersetzung schmilzt.

0,1574 g gaben 0,2668 CO_2 und 0,0588 H_2O.
0,1252 g „ 18,9 ccm Stickgas bei 25° und 718 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_4O_7$	Gef.
C	46,15	46,23
H	4,14	4,18
N	16,57	16,34

Das Pyrrol gibt nach Marchlewski und Robel (a. a. O.) mit Diazobenzolchlorid einen krystallisierten *Azofarbstoff*, welcher aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol umkrystallisiert in gelben, lang gestreckten, an beiden Enden zugespitzten Prismen krystallisiert. Schmelzpunkt 165—166°. Das Pyrrol ist identisch mit dem aus *Bilirubin* bei der Kalischmelze von Piloty und S. J. Thannhauser[1]) erhaltenen Trimethylpyrrol.

α-Äthyl-β,β'-dimethylpyrrol.

Aus 14 g Amidoacetonsalz, 10 g reinem Diäthylketon und überschüssiger 30 prozentiger Kalilauge entstanden bei zweimonatlicher Reaktionsdauer 0,4 g eines zwischen 77 und 78° bei 10 mm übergehenden farblosen Öles. Dasselbe wurde nur als *Pikrat* analysiert. Dieses letztere krystallisiert in breiten teilweise längsgestreiften

[1]) Diese Annalen **390**, 202 (1912).

Digitized by Google

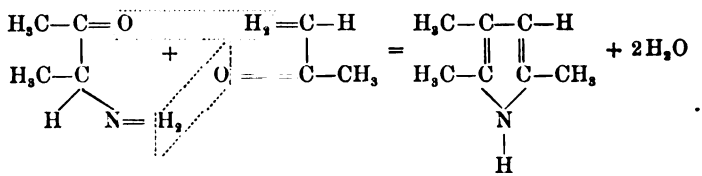
Prismen von hellgelber Farbe aus Alkohol und schmilzt bei 122,5°.

0,1306 g gaben 0,2304 CO_2 und 0,0567 H_2O.
0,1073 g „ 15,9 ccm Stickgas bei 17,5° u. 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_4O_7$	Gef.
C	47,73	48,15
H	4,55	4,86
N	15,91	16,40

α,β,α'-Trimethylpyrrol.[1])

Durch Kondensation von Amidobutanon (β-Keto-γ-amidobutan) mit Aceton konnten wir den Aufbau des α,β,α'-Trimethylpyrrols ausführen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



8 g Amidobutanonchlorhydrat wurden in 40 ccm 20prozentiger Natronlauge gelöst und nach Hinzufügung von 3 g reinem Aceton länger als 2 Monate stehen gelassen. Das gebildete Pyrrol war etwas pyrazinhaltig (Tetramethylpyrazin, Schmelzp. 86°). Es war nicht möglich, durch Wasserdampfdestillation der schwach schwefelsauer gemachten Lösung das Pyrazin völlig zurückzuhalten, da das gebildete Tetramethylpyrazinsulfat teilweise wieder hydrolysiert wird. Bei wiederholter fraktionierter Destillation des Pyrrols gelingt es aber schließlich, alles Pyrazin aus dem Trimethylpyrrol zu entfernen, das rein bei 16 mm zwischen 75,5 und 76,5° siedet. Die Ausbeute betrug 2,8 g, was 50 Proz. der theoretisch möglichen Menge entspricht. Mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäure liefert das α,β,α'-Trimethylpyrrol kein krystallisierendes Pikrat.

[1]) Vgl. Knorr und Hess, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2762 (1911).

Digitized by Google

0,1298 g gaben 0,3688 CO_2 und 0,1170 H_2O.
0,1218 g „ 15,0 ccm Stickgas bei 25° und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{11}N$	Gef.
C	77,06	77,49
H	10,09	10,08
N	12,84	13,36

$\alpha,\beta,\alpha'\beta'$-Tetramethylpyrrol.

Die Reaktion zwischen Amidobutanon und Methyläthylketon verläuft nur langsam und unvollständig.

Die Bildung von Tetramethylpyrazin überwiegt die des Tetramethylpyrrols wesentlich, und stets bleibt auch bei langer Reaktionsdauer ein beträchtlicher Teil des Ketons unverändert.

Das bei der Vakuumdestillation erhaltene Gemisch der beiden Basen konnte nur durch fraktionierte Ausfällung mit Pikrinsäure getrennt werden. Dabei schied sich aus der ätherischen Lösung zunächst das Tetramethylpyrazinpikrat (Schmelzp. 191°) ab, und erst bei Zugabe des letzten Teiles der berechneten Menge Pikrinsäure fiel unter starker Dunkelfärbung der Lösung eine geringe Menge des dunkelgelben Tetramethylpyrrolsalzes aus. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine unregelmäßige Prismen vom Schmelzp. 125—126°.[1])

0,1180 g gaben 0,2068 CO_2 und 0,0490 H_2O.
0,1143 g „ 16,7 ccm Stickgas bei 19,5° u. 721,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_4O_7$	Gef.
C	47,73	47,80
H	4,55	4,65
N	15,91	16,19

Bei der Isolierung des Tetramethylpyrrols aus einer geringen Menge reinen Pikrats mit verdünnter Natronlauge zeigte es zwar den typisch pyrrolischen Geruch, ergab aber keine Rötung des Fichtenspans, was mit den Erfahrungen Willstätters über tetrasubstituierte Pyrrole übereinstimmt.

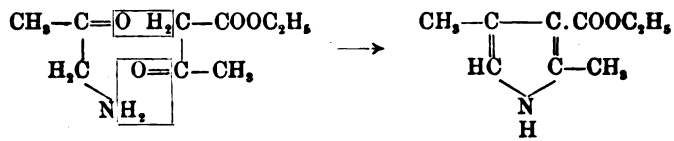
[1]) Das Pikrat stimmt mit dem unterdessen von H. Fischer und E. Bartholomäus (Zeitschr. f. physiol. Chem. 80, S. 12) beschriebenen überein.

Digitized by Google

II. Pyrrolderivate aus Aminoketonen und Ketosäureestern.

α,β'-Dimethylpyrrol-β-carbonsäureester.

1 Mol. Acetessigester und 1,3 Mol. Aminoacetonchlorhydrat in überschüssiger 20 prozentiger Natronlauge gelöst, wurde unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen. Der nach der Gleichung



gebildete Ester schied sich als krystallinischer Niederschlag aus, wurde abfiltriert und aus Petroläther umkrystallisiert und schmolz bei 75—76°; er ist identisch mit dem von Knorr[1]) aus Isonitrosoaceton und Acetessigester dargestellten Ester.

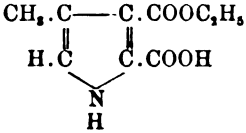
0,1984 g gaben 0,4688 CO_2 und 0,1334 H_2O.
0,1776 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 17° und 721 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}NO_2$	Gef.
C	64,67	64,44
H	7,78	7,52
N	8,38	8,93

Aus der alkalischen Mutterlauge des Esters kann man durch vorsichtiges Ansäuern noch etwas der freien Säure gewinnen, die bei 183° schmilzt.

β-Methylpyrrol.

a) *β-Methylpyrrol-α',β'-dicarbonestersäure,*



,

19 g Oxalessigester wurden in einer Auflösung von 16 g Ätzkali in 60 ccm Wasser gelöst, mit 11 g Amidoacetonchlorhydrat versetzt und einige Tage stehen gelassen. Dann wurde durch Ansäuern mit verdünnter

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3007 (1902).

Digitized by Google

Schwefelsäure in der Eiskälte die Estersäure ausgefällt, abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die Estersäure ist in Wasser und Äther schwer, in Alkohol leichter löslich, aus Alkohol krystallisiert sie in farblosen, derben, monoklinen Prismen und schmilzt scharf bei 196°. Ausbeute 2—3 g.

0,1882 g gaben 0,3788 CO_2 und 0,0980 H_2O.
0,1382 g „ 9,3 ccm Stickgas bei 21° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}NO_4$	Gef.
C	54,82	54,89
H	5,58	5,82
N	7,11	7,37

b) *β-Methylpyrrol-β′(α′)-monocarbonsäure.*

Die Estersäure wurde durch 20stündiges Kochen mit überschüssiger 20 prozentiger Kalilauge verseift. Die kalte alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein Teil der gebildeten Säure ausfiel. Der Rest wurde durch Extraktion mit Äther gewonnen. Aus der konz. ätherischen Lösung wurde die Säure in Form von nahezu farblosen Flocken erhalten. Es liegt Monocarbonsäure vor; die Verseifung der Estersäure geht also unter diesen Umständen unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure vor sich. Schmelzpunkt der Säure 149°, sie ist in Petroläther unlöslich, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Äther spielend leicht löslich.

0,1120 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 19° u. 710,6 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_7NO_2$	Gef.
N	11,20	11,42

c) *β-Methylpyrrol.*

Die Monocarbonsäure wurde in Pastillen von etwa 1 g zusammengepreßt und im Metallbad in einem Fraktionierkölbchen erhitzt. Bei etwa 150° schmilzt sie unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, das Pyrrol destilliert im Kohlensäurestrom völlig farblos über und es hinterbleibt eine geringe Menge eines nahezu schwarzen Rückstandes. Das überdestillierte β-Methylpyrrol wurde in

Digitized by Google

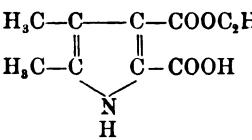
wenig Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm siedet das Öl bei 45° und besitzt einen merkwürdigen an Indole erinnernden Geruch. Mit Sublimatlösung bildet es einen amorphen, weißen Niederschlag, mit wäßrig-ätherischer Pikrinsäure wurde kein krystallisiertes Pikrat erhalten.

0,1354 g gaben 0,3684 CO_2 und 0,1077 H_2O.
0,1421 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 18,5° u. 709,6 mm Druck.

	Ber. für C_5H_7N	Gef.
C	74,07	74,20
H	8,64	8,90
N	17,28	17,09

α,β-Dimethylpyrrol.

a) *α,β-Dimethylpyrrol-α',β'-dicarbonestersäure*,



19 g Oxalessigester und 12,5 g salzsaures Amidobutanon wurden in überschüssiger Kalilauge gelöst und mehrere Tage stehen gelassen. Zur Entfernung des in ziemlich beträchtlichen Mengen gebildeten Tetramethylpyrazins wurde die Lösung vor der weiteren Verarbeitung ausgeäthert und dann die gebildete Estersäure durch vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Eiskälte ausgefällt. In Wasser und Äther ist die Estersäure schwer, in Alkohol leichter löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie kurze, abgestumpfte, rein weiße Prismen, die bei 201° unter CO_2-Abspaltung schmelzen.

0,1650 g gaben 0,3462 CO_2 und 0,0944 H_2O.
0,1445 g „ 8,9 ccm Stickgas bei 24° und 717 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_4$	Gef.
C	56,87	57,22
H	6,16	6,40
N	6,63	6,68

Digitized by Google

b) *α,β-Dimethylpyrrol-β′(α′)-carbonsäure.*

Die Estersäure wurde durch 20stündiges Kochen mit überschüssigem, 20prozentigem Kali verseift, und die entstandene Carbonsäure durch Ausäthern der vorsichtig angesäuerten Lösung gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther konnte die Säure gereinigt werden; sie scheidet sich dabei flockig aus und bleibt auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren schwach rosarot gefärbt. Auch in diesem Falle erfolgt die Verseifung der Estersäure unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure; die entstandene *α,β*-Dimethylpyrrol-*β′(α′)*-monocarbonsäure schmilzt bei 188°.

0,1287 g gaben 10,7 ccm Stickgas bei 17° und 715 mm Druck.
0,1529 g „ 13,4 ccm „ „ 19° „ 713 mm „ .

	Ber. für $C_7H_9NO_2$	Gef.	
N	10,07	9,24	9,61

c) *α,β-Dimethylpyrrol.*

Die Kohlensäureabspaltung wurde durch Erhitzen der *α,β*-Dimethyl-*β′(α′)*-pyrrolcarbonsäure auf 190—195° im Kohlensäurestrom ausgeführt; das farblos überdestillierende Öl wurde im Vakuum rektifiziert, wobei es konstant bei 62° und 11 mm überging. Der Geruch des reinen *α,β*-Dimethylpyrrols erinnert an den des *β*-Methylpyrrols und ist von dem der anderen Pyrrolhomologen leicht zu unterscheiden.

0,1335 g gaben 0,3715 CO_2 und 0,1148 H_2O.
0,1189 g „ 15,9 ccm Stickgas bei 15° und 702 mm Druck.

	Ber. für C_6H_9N	Gef.
C	75,79	75,89
H	9,47	9,62
N	14,74	14,64

Mit feuchtätherischer Pikrinsäure liefert das *α,β*-Dimethylpyrrol ein erst nach längerem Stehen in der Kälte als hellgelber Niederschlag ausfallendes *Pikrat*, das aus Alkohol umkrystallisiert, stark verfilzte, biegsame Nädelchen vom Schmelzp. 146,5° bildet.

Digitized by Google

Die Analyse des Pikrats ergab, daß es im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Pyrrolpikraten nicht aus 1 Mol. des Pyrrols und 1 Mol. Pikrinsäure, sondern vielmehr aus 2 Mol. α,β-Dimethylpyrrol und 1 Mol. Pikrinsäure gebildet ist.

0,1472 g gaben 0,2786 CO_2 und 0,0714 H_2O.
0,1108 g „ 17,5 ccm Stickgas bei 27° und 719 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{21}N_5O_7$	Gef.
C	51,55	51,62
H	5,01	5,43
N	16,71	17,00

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXIII.]

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 18. November 1912.)

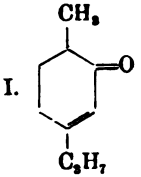
Über das Vorkommen von Selbstreduktion bei der Entstehung hydroaromatischer Verbindungen.

(Mitbearbeitet von *Paul Fry.*)

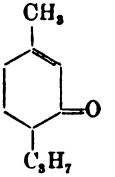
Die Festigkeit, mit der in ungesättigten hydroaromatischen Verbindungen der Wasserstoff gebunden ist, ist eine sehr verschiedene. Neben recht beständigen Substanzen findet man solche, die mit besonderer Leichtigkeit Wasserstoff abgeben, um in Benzolverbindungen überzugehen. Letzteres trifft verständlicherweise öfter bei den *dihydro-* als bei den *tetrahydro*aromatischen Verbindungen zu und bei ersteren unter Umständen besonders leicht, wenn das Molekül Sauerstoff enthält. So spaltet z. B. Pinol, $C_{10}H_{16}O$,

Digitized by Google

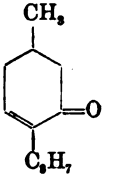
schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zum Teil Wasser ab und liefert Cymol, $C_{10}H_{14}$. Lehrreicher ist das *verschiedene* Verhalten der isomeren *Ketone* $C_{10}H_{16}O$:



I. Δ^3-p-Menthenon-(2) (= Carvenon)

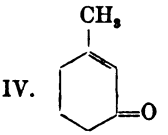


II. Δ^1-p-Menthenon-(3)



III. Δ^4-p-Menthenon-(3)

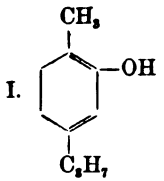
Während nämlich I und II schon beim Kochen mit Eisenchlorid Wasserstoff abgeben und in Carvacrol, bzw. Thymol übergehen[1]), ist Δ^4-p-Menthenon-(3) (III) unter denselben Bedingungen beständig.[2]) Für ein niederes Homologes von II, nämlich für das *Δ^1-Methylcyclohexenon*:



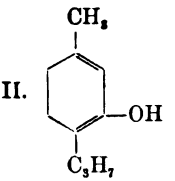
IV.

hat Rabe[3]) neuerlich ein ganz analoges Verhalten festgestellt: es liefert mit Eisenchlorid m-Kresol.

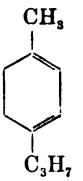
Schreibt man I und II in der Enolform, so erkennt man, daß beide Verbindungen hydroxyliertes *α-Terpinen* (V) vorstellen und es ist bekannt, wie leicht gerade dieses Terpen sich in Cymol überführen läßt.



I.



II.



V.

[1]) Diese Annalen 286, 134 (1895). Wallach, Terpene und Campher, S. 93, 101. Berichte von Schimmel & Co. 1910, II, 82.

[2]) Göttinger Nachr. 1912, S. 436.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2926 (1912).

Digitized by Google

Ferner habe ich früher in einer ganzen Reihe von Fällen beobachtet, daß man da, wo man auf Grund des einfachen Reaktionsschemas das Auftreten hydrierter Benzolkohlenwasserstoffe hätte erwarten sollen, statt dessen oder gleichzeitig aromatische Kohlenwasserstoffe erhält.[1]) Besonders aufgefallen war mir die Tatsache, daß auch bei einer bei verhältnismäßig niederer Temperatur verlaufenden Ringschlußreaktion, die glatt zu einem hydroaromatischen Kohlenwasserstoff führen sollte, viel Benzolkohlenwasserstoff sich bildet, nämlich bei der Selbstkondensation des Methylheptenons. Diese sollte nach der Bruttogleichung: $C_8H_{14}O = H_2O + C_8H_{12}$ glatt zu *Dihydroxylol* führen, aber es bildet sich eine sehr reichliche Menge Metaxylol neben ungesättigtem Kohlenwasserstoff. Das Auftreten von *freiem* Wasserstoff läßt sich dabei nun nicht nachweisen. Daher war anzunehmen, daß der bei der Bildung von Xylol sich abspaltende Wasserstoff für Reduktion eines anderen Moleküls verbraucht werden müsse. Schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtungen hatten denn auch darauf hingedeutet, daß bei der Selbstkondensation des Methylheptenons auch *Tetrahydroxylol* entsteht.[2])

Um Klarheit in die Verhältnisse zu bringen, ist die Reaktion jetzt eingehender untersucht worden und die erhaltenen Resultate sprechen ziemlich unzweideutig dafür, daß bei dem Vorgang vielleicht überhaupt gar kein Dihydroxylol frei auftritt, wie bisher angenommen wurde und wie nach der oben gegebenen Gleichung zu erwarten war, sondern daß (abgesehen von gleichzeitig auftretenden Polymerisationsprodukten) sich ein Gemenge gleicher Teile Xylol und Tetrahydroxylol bildet, d. h. also: ein Teil des der Reaktionsgleichung nach zu erwartenden Dihydroxylols gibt bei seiner Entstehung spontan zwei Wasserstoffatome ab, um zu Xylol zu werden,

[1]) Diese Annalen **323**, 138 ff. (1902).

[2]) Wallach, Terpene und Campher, S. 351.

Digitized by Google

während ein anderer Teil diesen Wasserstoff absorbiert und so zu Tetrahydroxylol reduziert wird.

Dieser Sachverhalt ließ sich auf *analytischem* Wege seinerzeit nicht nachweisen, denn ein Gemenge gleicher Teile Xylol und Tetrahydroxylol gibt natürlich auf Dihydroxylol stimmende Zahlen. Ebenso konnten die physikalischen Eigenschaften des Gemenges, das beim Arbeiten im gewöhnlichen Maßstabe[1]) auch durch fraktionierte Destillation sich nicht genügend trennen läßt, das Vorhandensein von Dihydroxylol vortäuschen.

Jetzt ist so verfahren, daß die ungesättigten Anteile aus dem bei der Selbstkondensation des Methylheptenons entstehenden Kohlenwasserstoffgemisch durch vorsichtige Behandlung mit Permanganatlösung fortoxydiert wurden. Nahezu die Hälfte des Gemisches blieb dabei unangegriffen und erwies sich als m-Xylol. Als *Oxydationsprodukt* wurde aber (neben Säuren) ein *gesättigtes, cyclisches Glycol*, $C_8H_{14}(OH)_2$, erhalten, das nur aus ursprünglich vorhandenem *Tetrahydroxylol*, C_8H_{14}, stammen konnte. Damit ist noch nicht bewiesen, daß in dem Gemenge überhaupt kein Dihydroxylol enthalten gewesen sein könnte; um so weniger, als die Menge des bei der Oxydation bis zum Bestehenbleiben der Färbung verbrauchten Permanganats nicht unerheblich die zur Bildung von Glykol theoretisch berechnete übertraf. Diesen Mehrverbrauch könnte man auf Rechnung vorhanden gewesenen Dihydroxylols setzen. Es ist aber zu erwägen, daß auch Nebenreaktionen eintreten und daß bei analogen Operationen nur annähernd theoretische Ausbeuten an Glykolen kaum zu erhalten sind, weil diese Verbindungen sich beim Entstehen leicht weiter oxydieren, wobei viel Permanganat verbraucht wird. Andererseits konnte als *neutrales* Produkt ausschließlich das Glykol $C_8H_{14}(OH)_2$ aus der Oxydationsmasse herausgearbeitet werden. Ein

[1]) Die Reaktion wurde bekanntlich an dem schwierig zugänglichen Methylheptenon aus Cineolsäure studiert. Jetzt steht Methylheptenon käuflich zur Verfügung.

Digitized by Google

Erythrit, $C_6H_{12}(OH)_4$ — wie ein solcher sich aus Dihydroxylol bilden sollte — konnte nicht aufgefunden werden. Da außerdem die Menge des erhaltenen Xylols — wie oben schon bemerkt wurde — nahezu der Hälfte des Kohlenwasserstoffgemisches entsprach, so wird man vor der Hand den Reaktionsverlauf in die Gleichung fassen dürfen:

$$2C_8H_{14}O = 2H_2O + C_8H_{10} + C_8H_{14},$$

d. h. der Vorgang verläuft nicht monomolekular, sondern dimolekular. Dabei ist allerdings im Auge zu behalten, daß neben den einfachen Kohlenwasserstoffen auch immer hochsiedende Polymerisationsprodukte entstehen, über deren Natur noch nichts Genaueres ermittelt ist, so daß der gesamte Reaktionsverlauf durch eine einfache Gleichung überhaupt nicht zum Ausdruck gebracht werden kann.

Die Ermittlungen, die eben besprochen wurden, machen es wünschenswert, daß besondere Untersuchungen darüber angestellt werden, ob nicht alle, bei relativ niederer Temperatur verlaufenden Reaktionen, bei denen neben partiell hydrierten alicyclischen Kohlenwasserstoffen auch das Auftreten von Benzolkohlenwasserstoffen beobachtet ist, sich so abspielen, daß dabei auch *Selbstreduktionen* (unter Entstehung höher hydrierter Kohlenwasserstoffe als die einfache Reaktionsgleichung erwarten läßt) eintreten. Unter anderen wird, neben den oben zitierten Fällen, namentlich auch der Vorgang noch näher zu studieren sein, der sich bei der Kondensation von *Thujaketon* zu *Hydropseudocumol* abspielt[1]), denn es ist jetzt recht wahrscheinlich, daß dabei neben Pseudocumol nicht *Dihydro-*, sondern vielmehr *Tetrahydro*pseudocumol entsteht. Daß auch bei höherer Temperatur bei Kondensationsreaktionen unter Vermittlung von Chlorzink Selbstreduktionen eintreten können, beweisen beiläufig auch neuerdings veröffentlichte Versuche von Borsche.[2])

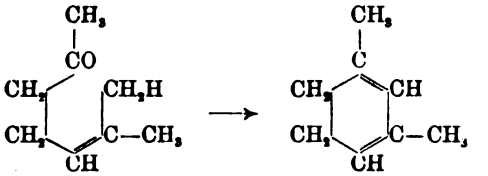
[1]) Diese Annalen **272**, 118 (1893); **275**, 166 (1893); **309**, 21 (1899).

[2]) Diese Annalen **393**, 48 (1912).

Digitized by Google

Nachstehend soll der Reaktionsverlauf, der vom Methylheptenon zum *Tetrahydro-m-xylol* führt, und der Konstitutionsbeweis für letzteren Kohlenwasserstoff näher besprochen werden.

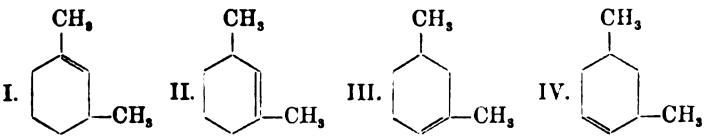
Bei der unter Ringschluß verlaufenden Wasserabspaltung aus Methylheptenon hat man zunächst die Entstehung von *$\Delta^{1,3}$-Dihydro-m-xylol* zu erwarten, wie folgendes Schema zeigt:



Methylheptenon *$\Delta^{1,3}$-Dihydro-m-xylol*

Der Bau des intermediär entstehenden Kohlenwasserstoffs ist nun ganz analog dem der oben erwähnten Verbindungen, von denen es bekannt ist, daß sie unter Wasserstoffabgabe leicht Benzolverbindungen liefern. Es ist daher nicht besonders auffallend, daß auch in unserem Fall die Gruppe CH_2—CH_2 unter Wasserstoffabspaltung zu CH:CH wird, d. h. daß *m-Xylol* als solches überhaupt auftritt. Näher nachzuweisen ist aber der Verbleib der beiden Wasserstoffatome, die aus dem einen Molekül abgespalten werden, um ein zweites zu reduzieren. Es sind verschiedene Möglichkeiten für die Wasserstoffanlagerung gegeben und es sind auch Bindungsverschiebungen dabei nicht ausgeschlossen.

Theoretisch sind vier *Tetrahydro-m-xylole* möglich, nämlich:

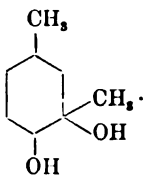


Findet bei der Reduktion des *$\Delta^{1,3}$-Dihydro-m-xylols* keine Bindungsverschiebung statt, sondern einfache Addition von H_2 an die Äthylenbindung *Δ^1* oder *Δ^3*, so

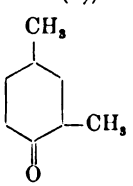
Digitized by Google

muß im ersteren Falle das Tetrahydroxylol I, im letzteren das der Formel III entstehen.

Es konnte der exakte Nachweis geführt werden, daß dem vorliegenden *Tetrahydro-m-xylol* die durch Formel III wiedergegebene Konstitution zukommt, denn das durch gemäßigte Oxydation aus dem Kohlenwasserstoff gewinnbare, bei 89° schmelzende *Glykol* hat die Konstitution



Das folgt aus seinem Verhalten gegen Säuren. Wird nämlich das Glykol mit verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt, so entsteht glatt ein einheitliches Keton, das als *1,3-Dimethylcyclohexanon-(4)*,



erkannt wurde.

Experimentelles.

Für die Einleitung der *Selbstkondensation des Methylheptenons* wurde a) *Chlorzink* und b) *Phosphorpentoxyd* in Anwendung gebracht, nachdem ermittelt war, daß andere Kondensationsmittel weniger gut wirken. Natriumäthylat hat sich für den Zweck als ganz unwirksam erwiesen.

a) *Methylheptenon und Chlorzink.*

Zunächst wurde der Einfluß der Temperatur auf den Reaktionsverlauf untersucht. 1 Gewichtsteil Methylheptenon wurde auf 2 Gewichtsteile trocknes Chlorzink gegeben und in gut verschlossenem Gefäß bei *gewöhnlicher Temperatur* sich selbst überlassen. Man beobachtet, daß die Masse mit der Zeit dickflüssiger und dunkler

Digitized by Google

wird und nach einigen Tagen oder Wochen eine kaum mehr bewegliche, sirupöse, braune Masse vorstellt. Trotzdem hat sich auch nach 2—3 wöchigem Stehen eine tief greifende Veränderung des Produkts *nicht* vollzogen. Verdünnt man nämlich nach dieser Zeit mit Wasser, so erhält man fast alles Methylheptenon unverändert zurück. Das Keton scheint also mit Chlorzink bei gewöhnlicher Temperatur eine schon durch Wasser zerlegbare *additionelle* Verbindung einzugehen.

Wird dagegen 1 Tl. Methylheptenon mit 1 Tl. Chlorzink im Wasserbad erwärmt, so tritt unter spontaner Temperatursteigerung bis auf etwa 140° eine heftige Reaktion ein, ohne daß eine Spur Gas (Wasserstoff) entwickelt wird. Versetzt man dann mit Wasser und destilliert mit Wasserdampf, so erhält man etwa 50 Proz. leicht flüchtiges Öl, von dem der größte Teil zwischen 133—134°, ein kleinerer oberhalb 150—280° (hauptsächlich 240—280°) siedet. Variiert man die Mengen des Chlorzinks oder die Badtemperatur zwecks Einleitung der Reaktion (z. B. unter Anwendung eines Ölbades von 120—160°), so beeinflußt das Natur und Quantität der Reaktionsprodukte nicht wesentlich.

b) *Methylheptenon und Phosphorpentoxyd.*

Läßt man 10 g Methylheptenon auf 2 g Phosphorpentoxyd fließen, so findet schwache Erwärmung statt, aber nur unvollständige Zersetzung. Erst wenn man die Masse etwa 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen hat, ist der charakteristische Geruch des Methylheptenons nicht mehr wahrnehmbar. Auch in diesem Fall beschleunigt Erhöhung der Temperatur den Kondensationsvorgang bedeutend. Bei 100° verläuft die Reaktion schnell. Um die dabei entstehenden Produkte nicht unnötig mit dem Kondensationsmittel in Berührung zu lassen und deren Verharzung möglichst zurückzudrängen, wurde folgendermaßen verfahren. Man ließ Methylheptenon auf die gleiche Gewichtsmenge Phosphor-

Digitized by Google

pentoxyd, das in einem mit absteigendem Kühler versehenen Rundkolben im Ölbad auf 150—160° erwärmt wurde, aufträufeln. Die entstehenden Kondensationsprodukte destillierten unter diesen Bedingungen sofort ab. Aber die Ausbeute betrug auch dann nicht über 50 Proz. Infolgedessen wurde zwecks Gewinnung des nötigen Materials das bequemere Verfahren eingeschlagen, die Reaktion zwischen Methylheptenon und Phosphorpentoxyd durch Anwärmen auf dem Wasserbad einzuleiten und die entstandenen flüchtigen Produkte nach beendeter Reaktion mit Wasserdampf abzublasen.

Als 278 g auf diese Weise gewonnenen Materials der fraktionierten Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen wurden, stellten sich die Siedepunkte der Fraktionen wie folgt ein:

130—135°	179 g
135—140°	38 g
140—270°	26,5 g
270—280°	26,8 g

Von den viel schwerer flüchtigen, hochsiedenden Reaktionsprodukten kann man das Präparat durch wiederholte fraktionierte Destillation mit Wasserdampf auch ziemlich gut trennen.

250 g der Kohlenwasserstofffraktion 130—140°, die das hydrierte Xylol enthält, wurden nun mit verdünnter Permanganatlösung bei 0° in der Weise oxydiert, daß das Permanganat in kleinen Mengen zu dem Kohlenwasserstoff gesetzt und bis zum Verbrauch des Oxydationsmittels umgeschüttelt wurde. Nach einiger Zeit wurde der unangegriffene Kohlenwasserstoff abgeblasen, in derselben Weise nochmals zur Oxydation angesetzt usw., bis die Farbe des Permanganats bestehen blieb. Anfangs wurde mit 1 prozentigen Lösungen gearbeitet, bis sich herausstellte, daß der Reaktionsverlauf derselbe bleibt, wenn man etwas höherprozentige Lösungen (3prozentige) anwendet.

Digitized by Google

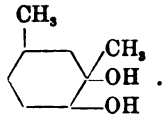
Der gegen Permanganat *beständige* Kohlenwasserstoffanteil, der ziemlich genau *die Hälfte* vom angewandten Kohlenwasserstoffgemisch ausmachte, erwies sich als reines *meta-Xylol* von folgenden Eigenschaften:

Siedep. 138°, $d_{20} = 0{,}860$, $n_D = 1{,}4920$ bei 20°.

	Ber. für C_8H_{10}	Gef.
M	35,64	35,76

Die vom Braunstein abfiltrierten Oxydationslaugen wurden 7—10 mal mit Chloroform extrahiert. Vorheriges Eindampfen ist nicht ratsam, da das durch Chloroform auszuschüttelnde Oxydationsprodukt (*1,2-Glykol*) mit Wasserdämpfen merklich flüchtig ist.

1,3-Dimethyl-3,4-dioxycyclohexan,



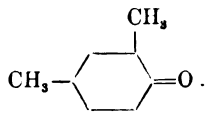
Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt eine im Exsiccator bald erstarrende Masse, die nach dem Abpressen und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 89° schmilzt, gegen Permanganat ganz beständig ist und sich bei der Analyse als das *gesättigte Glykol* $C_8H_{14}(OH)_2$ erwies.

0,2126 g gaben 0,5180 CO_2 und 0,2130 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O_2$	Gef.
C	66,66	66,46
H	11,11	11,21

Aus diesem Befund ist mit Sicherheit zu schließen, daß das mit Permanganat oxydierte Kohlenwasserstoffgemisch reichliche Mengen *Tetrahydroxylol* enthalten haben muß.

1,3-Dimethylcyclohexanon(4),



Wird das eben beschriebene, bei 89° schmelzende Glykol mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so spaltet

Digitized by Google

es Wasser ab und es entsteht ein gesättigtes Keton, das mit Wasserdampf abgeblasen und an Semicarbazid gebunden wurde. Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. 179—179,5°, $d_{21} = 0{,}9066$, $n_D = 1{,}4464$ bei 21°.

	Ber. für $C_8H_{14}O$	Gef.
M	37,01	37,09

Das *Semicarbazon* des Ketons schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 189°.

0,1580 g gaben 0,3397 CO_2 und 0,1335 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}NNHCONH_2$	Gef.
C	59,00	58,63
H	9,29	9,45

Besonders charakteristisch für das Keton ist das *Oxim* wegen der großen Leichtigkeit, mit der sich die Verbindung erhalten läßt. Es genügt schon einige Tropfen des Keton mit einer konz. wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (am besten unter Hinzufügen von etwas Ammoniak) in der Kälte zu schütteln, um das Oxim fast augenblicklich in festem Zustand zur Ausscheidung zu bringen. Die Verbindung schmilzt bei 98—99°.

1,3-Dimethylcyclohexanon(4) haben Sabatier und Mailhe durch Hydrierung des zugehörigen Xylenols gewonnen.[1]) Sie geben als Konstanten an:

Siedep. 176,5°, $d_{16} = 0{,}9124$, $n_D = 1{,}446$, M = 36,8.

Außerdem den Schmelzpunkt des Semicarbazons zu 190°.

Die Übereinstimmung zwischen diesen Konstanten und den oben angegebenen ist also nicht sehr befriedigend.

Sabatier und Mailhe hatten das Keton augenscheinlich in nicht ganz reinem Zustand in Händen. Der Schmelzpunkt der Semicarbazone ist für einen Identitätsnachweis bekanntlich völlig ungenügend. Es war daher nötig, den Beweis dafür, daß wir wirklich 1,3-Dimethylhexanon(4) in Händen hatten, noch besonders zu führen. Es ist das einerseits mit Hilfe einer neuen Synthese des Dimethylketons aus 1,3-Methylcyclohexanon

[1]) Zentralbl. 1906, I, 1248.

Digitized by Google

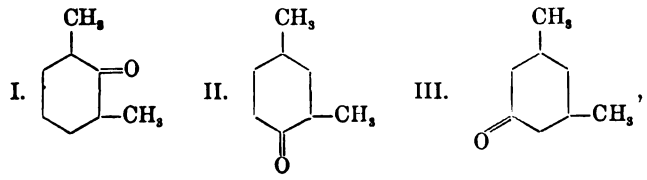
gelungen, von der bei anderer Gelegenheit die Rede sein wird, andererseits durch den Abbau des Ketons.

2 g des Ketons wurden, in 15—20 ccm Wasser suspendiert, an aufsteigendem Kühler auf dem Wasserbad erwärmt und unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 2,5 g Chromtrioxyd in wenig verdünnter Schwefelsäure zuträufeln gelassen. Die Oxydation ist in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden beendet. Unverbrauchtes Keton wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen und der erkaltete Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. In den Äther ging eine *Ketosäure*, die in essigsaurer Lösung an Semicarbazid gebunden wurde. Die *Semicarbazonsäure* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure bei 136—137°. Aus dieser Verbindung wurde die reine Ketosäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure wieder regeneriert und durch Behandlung mit Hypobromitlösung oxydiert. Es schied sich Bromoform ab. Aus den Laugen wurde in bekannter Weise die entstandene zweibasische Säure herausgearbeitet. Sie erstarrte sehr bald und zeigte nach dem Umkrystallisieren zuerst aus Benzol-Ligroin, dann aus Wasser das bekannte Aussehen der inaktiven *β-Methyladipinsäure* und auch deren Schmelzpunkt 91—92°. Daß diese Säure wirklich vorlag, wurde außerdem durch Analyse des *Silbersalzes* festgestellt.

0,1154 g gaben 0,0951 CO_2 und 0,0336 H_2O.
0,1572 g „ 0,0908 Ag.

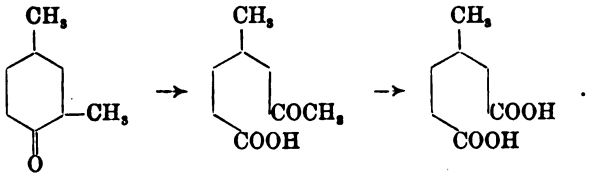
	Ber. für $C_7H_{10}O_4Ag_2$	Gef.
C	22,46	22,47
H	2,69	3,26
Ag	57,73	57,76

Es sind nur *drei meta-Dimethylhexanone* möglich, nämlich;



Digitized by Google

von diesen kann nur II bei der Oxydation eine Ketosäure liefern, die bei weiterem Abbau in β-Methyladipinsäure übergeht:



Damit ist die Konstitutionsfrage für die hier in Betracht kommenden Verbindungen erledigt. Der Vollständigkeit wegen mag noch erwähnt werden, daß in den von dem *Glykol* $C_8H_{14}(OH)_2$ befreiten Oxydationslaugen des aus Methylheptenon gewonnenen Kohlenwasserstoffgemisches sich flüchtige und nicht flüchtige Fettsäuren vorfinden, die nicht näher untersucht worden sind. Aus den Laugen, die aus den nur noch langsam sich oxydierenden Kohlenwasserstoffanteilen resultierten, fiel nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure eine *feste* Säure von den Eigenschaften der Isophtalsäure aus. Ein Teil des Permanganats war also schließlich durch Aboxydation des vorhandenen m-Xylols verbraucht worden.

Digitized by Google

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

[IV. Abhandlung.]

(Eingelaufen am 22. November 1912.)

Die Menthylester der Acetyl- und Benzoylessigsäure und ihrer Abkömmlinge.

Von *Eduard Lenzinger.*

Acetessigsäurementhylester, $CH_3COCH_2COOC_{10}H_{19}$.

Der Menthylester der Acetessigsäure wurde zuerst von Cohn und Tauss[1]) dargestellt, später von Lapworth und Hann[2]), von Hilditch[3]) wurde ihr Brucinsalz untersucht. Wir erhielten den Ester nach demselben Verfahren, indem 13 g Acetessigsäureäthylester mit 17 g Menthol während 4 Stunden auf 140—150° erwärmt wurden, wobei reichlich Alkoholdämpfe entwichen. Bei der Destillation unter 12 mm Druck ging die Hauptfraktion von 130—155° über, der reine Ester kochte unter 10 mm bei 154°.[4]) In Eiswasser erstarrt das Öl zu einer weißen Krystallmasse; löst man diese in wenig Alkohol auf und kühlt stark ab, so erhält man schöne silberglänzende Nadeln vom Schmelzp. 36°, sie sind in Alkalien ziemlich schwer löslich. Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid rasch eine rote, kaum blaustichige Färbung.

---

[1]) Cohn und Tauss, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 731 (1900).

[2]) Lapworth und Hann, Journ. chem. Soc. **81**, 1499 (1902).

[3]) Hilditch, Journ. chem. Soc. **99**, 224 (1911).

[4]) Cohn u. Tauss geben an Siedep.$_{9\,mm}$ = 145°. Dies dürfte aber ein Druckfehler sein.

Digitized by Google

Um die Größe und die Geschwindigkeit der Umlagerung von der Keto- zur Enolform festzustellen, wurden 10 prozentige Lösungen in Alkohol und in Benzol zu bestimmten Zeiten polarisiert, die erste Ablesung fand unmittelbar nach Auflösung statt:

Lösung in Benzol: p = 10,02, d_4^{20} = 0,8855.

	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Ablesung sogleich nach Lösung	− 5,68°	− 64,02°
„ nach 1 Stunde	− 5,70	− 64,25
„ „ 19 Stunden	− 5,72	− 64,48
„ „ 68 „	− 5,79	− 65,46
„ „ 96 „	− 5,85	− 65,90

Lösung in Alkohol: p = 9,88, d_4^{20} = 0,8222.

	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
Ablesung sogleich nach Lösung	− 5,80°	− 71,39°
„ nach 45 Minuten	− 5,77	− 71,02
„ „ 90 „	− 5,75	− 70,77
„ „ 135 „	− 5,74	− 70,65
„ „ 180 „	− 5,73	− 70,52

Methylacetessigsäurementhylester.

Die Umsetzung des Methylacetessigsäureäthylesters mit Menthol erfolgt in etwa 5 Stunden bei 155°. Die neue Verbindung siedet unter 8 mm Druck bei 148—149°. Wasserhelles, farb- und geruchloses Öl. Eisenchlorid färbt in Alkohol in etwa einer Sekunde tief violett.

0,1858 g gaben 0,4826 CO_2 und 0,1735 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{26}O_3$	Gef.
C	70,81	70,84
H	10,31	10,45

Die Drehung in Benzollösung war von Anfang an konstant, sie änderte sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht mehr.

Polarisation in Benzol: p = 9,88, d_4^{20} = 0,8832, α_D^{20} = − 5,55°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 63,59°, $[M]_D$ = − 161,6°.

Digitized by Google

$d_4^{20} = 0{,}9697$.

n	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_D = 1{,}45733$	70,80	70,49	71,39	72,45	1,086	1,798	Ber. f. Ketoform
$n_\alpha = 1{,}45436$	71,85	71,50	72,68	73,40	1,180	1,875	„ „ Enolform
$n_\beta = 1{,}46317$	71,44	71,04	72,23	72,87	1,19	1,83	Gefunden [1])
$n_\gamma = 1{,}46797$							

Äthylacetessigsäurementhylester.

Dieser Ester ist bereits von Mc. Kenzie[2]) beschrieben worden. Klares, geruchloses, nicht erstarrendes Öl vom Siedep. 155° bei 8 mm Druck. Wird durch Eisenchlorid in Alkohol violett gefärbt.

Polarisation in Benzol: p = 9,94, $d_4^{20} = 0{,}8831$, $\alpha_D^{20} = -5{,}29°$, $[\alpha]_D^{20} = -60{,}26°$, $M_D = -161{,}6°$.

n-Propylacetessigsäurementhylester.

Die höher molekularen Acetessigester reagieren, wie unten noch gezeigt werden soll, nur wenig glatt bei der direkten Umsetzung mit Menthol. In solchen Fällen verfährt man am besten so, daß man vom Acetessigsäurementhylester ausgeht und dessen Natriumsalz mit Alkylhalogeniden in Wechselwirkung bringt.

Zu einer Lösung von 24 g Acetessigsäurementhylester und 2,3 g Natrium in 35 ccm absolutem Alkohol wurden 12,3 g n-Propylbromid langsam zutropfen gelassen, dann erwärmte man noch 4—5 Stunden auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der neutralen Reaktion gegen Curcumapapier. Hierauf wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der Äther mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Der reine Ester zeigt unter 8 mm Druck den Siedep. 162°. Dickflüssiges, farbloses

[1]) Die Bestimmung der Refraktion der übrigen Menthylester wird den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden.

[2]) Mc. Kenzie, Proceedings chem. Soc. 22, 61 (1906); Zentralbl. 1906, I, 1614.

Digitized by Google

Öl; die Ausbeute beträgt 22 g = 80 Proz. der Theorie. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung rotviolett.

0,1681 g gaben 0,4460 CO_2 und 0,1615 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{30}O_3$	Gef.
C	72,28	72,36
H	10,71	10,75

Polarisation in Benzol: p = 10,03, d_4^{20} = 0,8820, $\alpha_D^{20} = -5,07°$, $[\alpha]_D^{20} = -57,27°$, $M_D = -161,6$.

sec. Octylacetessigsäurementhylester.

12 g Acetessigsäurementhylester, 1,2 g Natrium, gelöst in 15 ccm Alkohol, und 14 g sec. Octyljodid wurden, wie oben beschrieben, in Reaktion gebracht. Das Rohprodukt, ein rötliches Öl, konnte nicht ohne Zersetzung im Vakuum der Wasserstrahlluftpumpe destilliert werden, doch ließ sich eine Destillation im Vakuum der Quecksilberluftpumpe[1]) ausführen. Die Fraktion, welche unter etwa $^1/_{10}$ mm Druck destillierte, ging nach mehrmals wiederholtem Fraktionieren konstant bei 139° über. Ölige, farblose Flüssigkeit von schwach fruchtartigem Geruche. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid in einigen Sekunden bräunlichrot gefärbt.

0,1723 g gaben 0,4733 CO_2 und 0,1742 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{40}O_3$	Gef.
C	74,93	74,92
H	11,44	11,31

Polarisation in Benzol: p = 10,00, d_4^{20} = 0,8802, $\alpha_D^{20} = -4,21°$, $[\alpha]_D^{20} = -47,82°$, $M_D = -168,5$.

[1]) Wir benützen die *Gaede*-Pumpe, zwischen Destillierkolben und Pumpe schalten wir eine kleine Vorlage ein, welche mit frisch ausgeglühter Holzkohle beschickt ist und in einem *Dewar*-Gefäße steht, das mit fester Kohlensäure und Aceton gefüllt ist, da wir leider flüssige Luft nicht bequem erhalten können. Da wir kein besonderes Vakuummeter besitzen, so messen wir die Drucke mit dem guten Manometer von Ubbelohde. Da das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Instrumentes gewöhnlich gleich hoch stand, so schätzten wir die Drucke, unter denen destilliert wurde, auf $^1/_{10}$ mm und weniger.

Digitized by Google

Phenylacetessigsäurementhylester.

Phenylacetessigester ist von W. Beckh[1]) dargestellt worden, indem er Essigester und Benzylcyanid mit Natriumäthylat zum Acetobenzylcyanid kondensierte und dieses Nitril über den Imidoäther in den Ester der Säure verwandelte. Wir verbesserten die letzte Phase der Synthese etwas, indem wir das Nitril nicht in Alkohol, sondern in Äther lösten und mit der berechneten Menge Alkohol versetzten, auch wurde der rohe Ester zur Entfernung von Phenylessigsäure gründlich mit Soda behandelt. Für den reinen Ester fanden wir den gleichen Siedepunkt wie Beckh: 145—147° unter 11 mm Druck.

10,3 g Phenylacetessigester erwärmten wir mit 8 g Menthol während 4—5 Stunden auf 140°. Da das Reaktionsprodukt nach dem Abdestillieren des unverbrauchten Menthols auch nach längerem Stehen in der Kälte nicht krystallisieren wollte, so destillierten wir es unter 10 mm Druck zwischen 204 und 210°, es ging als hellgelbes Öl über, das langsam fest wurde. Auf Ton gestrichen und aus wenig Methylalkohol umgelöst bekamen wir den Ester in schönen weißen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 69°. Wegen des hohen Siedepunktes unter vermindertem Drucke fanden wir es zweckmäßiger, die Destillation mit der Quecksilberluftpumpe auszuführen, nachdem vorher die leichter flüchtigen Verunreinigungen durch Erhitzen auf 175° Badtemperatur unter 11 mm entfernt worden waren. Unter etwa $^1/_{10}$ mm ging der Körper von 131—133° als schwach gelbliches Öl über, beim Animpfen erstarrte es sogleich zu weißen Krystallen. Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, außer in Methylalkohol. Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid sogleich rein violett gefärbt.

0,1531 g gaben 0,4266 CO_2 und 0,1253 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{28}O_3$	Gef.
C	75,90	75,99
H	8,92	9,15

[1]) Beckh, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 3160 (1898).

Digitized by Google

Eine frisch bereitete Lösung dieses Esters in Benzol ist *rechtsdrehend*, die Drehung geht aber sehr rasch zurück, passiert zwischen der 6. und 7. Stunde die 0-Linie und wird nunmehr anfangs noch zie mlichrasch, allmählich langsamer, *linksdrehend* bis nach 10 Tagen die Drehung konstant geworden ist.

p = 10,035, d_4^{20} = 0,8881. Sofortige Ablesung: α_D^{20} = + **1,70°**, $[\alpha]_D^{20}$ = + **19,07°**.

Nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
2	+ 0,91°	+ 10,21°	47	− 3,25°	− 36,46°
4	+ 0,41	+ 4,60	56	− 3,58	− 40,17
7	− 0,21	− 2,36	71	− 4,04	− 45,33
10,5	− 0,68	− 7,63	80	− 4,25	− 47,69
23	− 1,90	− 21,32	147,5	− 5,20	− 58,34
30	− 2,39	− 26,82	241	− 6,02	− 67,55
33,5	− 2,60	− 29,17	Konst. Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ =		**− 67,55**

Bei einem zweiten Versuch war die erste Rechtsdrehung in Benzol etwas größer, dafür aber verlief die Änderung der Drehung viel langsamer, so daß die konstante Linksdrehung, die mit der des ersten Versuches gut übereinstimmt, erst nach 67 Tagen erreicht war.

p = 10,04, d_4^{20} = 0,8882. Sofortige Ablesung: α_D^{20} = + 2,56°, $[\alpha]_D^{20}$ = + **28,70°**.

Nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
80	− 2,24°	− 25,11°	464	− 5,41°	− 60,66°
104	− 2,79	− 31,28	628	− 5,54	− 62,11
144	− 3,43	− 38,46	800	− 5,79	− 64,92
245	− 4,41	− 49,44	1303	− 5,89	− 66,04
319	− 4,77	− 53,48	1615	− 5,99	− 67,16

Konstante Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ = − **67,16°**.

In *alkoholischer* Lösung war der Körper von Anfang an *linksdrehend*, enthielt also weit mehr Enolform, die konstante Drehung wurde hier bedeutend rascher erreicht.

p = 10,01, d_4^{20} = 0,8090. Sofortige Ablesung: α_D^{20} = − 2,29°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 28,27°.

Nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
2	− 3,07°	− 37,90°	12	− 4,98°	− 61,47°
5	− 4,00	− 49,37	24	− 5,31	− 65,54
9	− 4,70	− 58,01	47	− 5,44	− 67,15

Konstante Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ = − **67,15°**.

Digitized by Google

Da die Bildung der Menthylester aus den Äthylestern durch Erwärmen mit Menthol zweifellos eine umkehrbare Reaktion ist, so sollte versucht werden, zu einem optisch aktiven Derivate des Acetessigsäure*äthylesters* zu gelangen. Zu diesem Behufe erhitzten wir Phenylacetessigsäurementhylester mit einem großem Überschusse von Alkohol im Rohr während 3 Stunden auf 160°. Das Reaktionsprodukt unterwarfen wir einer sorgfältigen fraktionierten Destillation. Wir erhielten in der Tat schließlich eine kleine, unter 8 mm bei 136—138° siedende Fraktion, welche eine schwache Rechtsdrehung zeigte, in 10prozentiger Lösung $\alpha_D = +0{,}04$ bis 0,05°. Es scheint uns wahrscheinlich, daß hier optisch-aktiver Phenylacetessigsäureäthylester vorlag, dem Siedepunkt nach konnte ihm unveränderter Menthylester nicht mehr beigemengt sein, eher noch etwas Menthol.

Die Versuche, Phenylacetessigsäurementhylester auf die gebräuchliche Art zu alkylieren, mißlangen. Es scheint, daß der Ester schon beim Erwärmen mit alkoholischer Natriumlösung vollständig verseift wird, da gewöhnlich bloß Menthol als Reaktionsprodukt erhalten wurde.

Benzylacetessigsäurementhylester.

(α-Acetylhydrozimtsäurementhylester.)

22 g Benzylacetessigsäureäthylester wurden mit 17 g Menthol auf 155° erwärmt, nach 4 Stunden war die Umsetzung beendigt. Das nach dem Abdestillieren des überschüssigen Menthols unter vermindertem Drucke gewonnene Rohprodukt wurde beim Stehen im Eisschrank über Nacht fast vollständig fest, es wurde unter Eiskühlung durch Absaugen von öligen Teilen befreit und auf Ton getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgte durch öfteres Umlösen in Petroläther und Abkühlen in Eis. Man erhält den Ester schließlich vom konstanten Schmelzpunkt 68°. Er bildet weiße Nadeln von fruchtartigem Geruche, in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht lös-

Digitized by Google

lich. In Alkohol wird durch Eisenchlorid zunächst ein reines Gelb erzeugt, beim Stehen verblaßt es zu einem Graugelb.

0,1825 g gaben 0,5098 CO_2 und 0,1529 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{30}O_3$	Gef.
C	76,32	76,19
H	9,16	9,37

Polarisation: p = 10,00, d_4^{20} = 0,8884, α_D^{20} = − 9,51°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 106,97, $[M]_D$ = − 353,2.

Dibenzylacetessigsäurementhylester,

$$CH_3COC(CH_2.C_6H_5)_2—COOC_{10}H_{19}$$

Zu einer mit Eis gekühlten Mischung von 10 g Benzylacetessigsäurementhylester, 8 g Benzylbromid und 15 ccm Alkohol gab man langsam portionenweise eine Lösung von 0,7 g Natrium in 15 ccm Alkohol. Die Umsetzung verläuft glatt unter spontaner Erwärmung, zum Schlusse stellte man noch für eine Stunde auf das kochende Wasserbad. Das wie üblich verarbeitete Produkt (unveränderter Monobenzylester wurde durch Waschen mit eiskalter, verdünnter Natronlauge entfernt) stellte zuerst ein dickes Öl vor, das auch nach wochenlangem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Als man jedoch eine Lösung in Alkohol langsam verdunsten ließ, erhielt man wohlausgebildete Krystalle; mit diesen angeimpft erstarrte die Hauptmenge des Öles rasch. Ausbeute 13 g. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet der Körper schöne weiße Nadeln vom Schmelzp. 70°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien, ausgenommen in kaltem Äthylalkohol. Eisenchlorid färbt eine alkoholische Lösung kaum.

0,1656 g gaben 0,4846 CO_2 und 0,1346 H_2O.
0,1694 g „ 0,4956 CO_2 „ 0,1353 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{36}O_3$	Gef.	
C	79,95	79,81	79,79
H	8,63	9,09	8,93

Polarisation: p = 9,99, d_4^{20} = 0,8906, α_D^{20} = − 2,25°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 25,28°, $[M]_D$ = − 106,2.

Digitized by Google

Phenäthylacetessigsäurementhylester,

$$CH_3COCHCOOC_{10}H_{19}$$
$$|$$
$$CH_2.CH_2.C_6H_5$$

Zu einer Lösung von 1,6 g Natrium in 25 ccm Alkohol wurden unter guter Kühlung 9 g Acetessigester und darauf 13 g Phenyläthylbromid gegeben. Die Reaktion trat erst nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade ein, nach 4 Stunden war die Umsetzung beendigt. Der rohe *Phenäthylacetessigsäureäthylester* destillierte zunächst unter 12 mm von 160—174° über, nach wiederholtem Fraktionieren bildet der Körper ein unter 12 mm Druck bei 171° siedendes, stark lichtbrechendes, dickliches Öl von angenehmem Rosengeruche.

0,1843 g gaben 0,4848 CO_2 und 0,1307 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_3$	Gef.
C	71,75	71,74
H	7,75	7,93

Die Erwartung jedoch, daß aus diesem Ester durch Erhitzen mit Menthol der Menthylester zu gewinnen sei, wurde nicht erfüllt. Diese Umsetzung verläuft zwischen 140 und 200° offenbar so langsam, daß stets der unveränderte Äthylester fast vollkommen zurückerhalten wurde. Doch führte die direkte Substitution der Phenäthylgruppe nach dem üblichen Verfahren zum Ziele.

Die Verbindung war nach dem Entfernen des überschüssigen Bromides durch Erwärmen auf 130° unter vermindertem Drucke ein Öl, welches nicht zum Festwerden zu bringen war. Es wurde deshalb im Hochvakuum destilliert; aus 34 g Acetessigsäurementhylester und 25 g Phenäthylbromid erhielt man 25 g einer von 140—144° übergehenden Fraktion, die schließlich unter etwa $^1/_{10}$ mm Druck bei 143° destillierte. Farb- und geruchloses Öl, seine Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid rein violett gefärbt.

0,1525 g gaben 0,4293 CO_2 und 0,1293 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{32}O_3$	Gef.
C	76,69	76,77
H	9,37	9,48

Digitized by Google

Polarisation in Benzol: p = 9,97, d_4^{20} = 0,8871, α_D^{20} = − 4,57°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 51,64°, $[M]_D$ = − 177,8.
Polarisation in Alkohol: p = 10,05, d_4^{20} = 0,8097, α_D^{20} = − 4,38°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 53,79°, $[M]_D$ = − 185,1.

Phenylpropylacetessigsäurementhylester,

$$CH_3COCHCOOC_{10}H_{19}$$
$$|$$
$$CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$$

12 g Acetessigsäurementhylester, 1,2 g Natrium und 10 g Phenylpropylbromid wurden in 15 ccm Alkohol während 4 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Das wie üblich gereinigte Produkt wurde unter $^1/_{10}$ mm Druck fraktioniert. Es ging konstant bei 157° über als wasserhelle, dicke Flüssigkeit von schwachem Estergeruch. Die $FeCl_3$-Färbung ist wie die des Phenäthylderivates.

0,1683 g gaben 0,4749 CO_2 und 0,1420 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{34}O_3$	Gef.
C	77,04	76,96
H	9,56	9,44

Polarisation in Benzol: p = 10,00, d_4^{20} = 0,8869, α_D^{20} = − 4,03°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 45,44°, $[M]_D$ = − 162,8.
Polarisation in Alkohol: p = 9,98, d_4^{20} = 0,8078, α_D^{20} = − 3,95°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 48,99°, $[M]_D$ = − 175,5.

Versuch zur Einführung der *Cyclohexan*gruppe in den Acetessigsäurementhylester.

Cyclohexylbromid stellten wir nach den Angaben von Freundler[1]) dar aus käuflichem Cyclohexanol. Ausbeute 70 Proz. der Theorie. Siedep.$_{19}$ = 60°. Was dieser Autor schon beim Arbeiten mit Natriumacetessigsäureäthylester beobachtete, fanden wir leider auch beim Menthylester bestätigt: Cyclohexylbromid ist mit derartigen Natriumverbindungen kaum in Reaktion zu bringen.

[1]) Freundler, Compt. rend. **141**, 593 (1905); Zentralhl. **1905**, II, 1429.

Digitized by Google

Allylacetessigsäurementhylester.

16 g Acetessigsäurementhylester, 1,5 g Natrium und 10 g Allylbromid in Alkohol. Die Reaktion ist nach einstündigem Erwärmen beendigt. Der reine Ester destilliert unter 13 mm zwischen 169 und 171°. Farbloses Öl von eigentümlichem, an Allylbromid erinnerndem Geruch. Ausbeute: 15 g. Eisenchloridfärbung der alkoholischen Lösung ist bordeauxrot.

0,1586 g gaben 0,4236 CO_2 und 0,1473 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{28}O_3$	Gef.
C	72,80	72,84
H	10,07	10,39

Polarisation in Benzol: p = 10,03, $d_4^{20} = 0{,}8832$, $\alpha_D^{20} = -5{,}16°$, $[\alpha]_D^{20} = -58{,}27$, $[M]_D = -163{,}3$.

Styrylacetessigsäurementhylester,

$$CH_3COCHCOOC_{10}H_{19}$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH_2{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$$

12 g Acetessigsäurementhylester, 1,2 g Natrium, 20 ccm Alkohol und 10 g Styrylbromid (Cinnamylbromid) 2 Stunden am Wasserbade erwärmen. Das Rohprodukt war nicht zum Krystallisieren zu bringen; da eine Destillation ausgeschlossen war, wurde das Öl durch Behandeln mit Wasserdampf von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, in Äther aufgenommen, über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers noch einige Zeit unter vermindertem Druck bei Wasserbadtemperatur erwärmt. Wie die Analyse zeigt, war die Verbindung annähernd rein, es ist sehr wahrscheinlich, daß der ganz reine Körper eine etwas größere Drehung besitzt. Eisenchlorid färbt in Alkohol bordeauxrot.

0,1445 g gaben 0,4063 CO_2 und 0,1190 H_2O.
0,1519 g „ 0,4276 CO_2 „ 0,1246 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{32}O_3$	Gef.	
C	77,48	76,69	76,77
H	9,05	9,21	9,18

Polarisation in Benzol: p = 9,98, $d_4^{20} = 0{,}8880$, $\alpha_D^{20} = -3{,}66°$, $[\alpha]_D^{20} = -41{,}31$, $[M]_D = -147{,}2$.

Digitized by Google

Benzylidenacetessigsäurementhylester,

$$CH_3COCCOOC_{10}H_{19}$$
$$\|$$
$$CH{-}C_6H_5$$

Lapworth und Hann[1]), welche diese Verbindung durch Kondensation von Acetessigester mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin darstellten, geben für sie die verhältnismäßig sehr kleine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = -10{,}0^\circ$ an (etwa zweiprozentige Lösung in Benzol).

Wir gewannen den Ester auf dieselbe Weise, er bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße linsenförmige Blättchen, die bei 133° schmelzen.

Polarisation in Benzol: $p = 9{,}96$, $d_4^{20} = 0{,}8889$, $\alpha_D = -0{,}99^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -11{,}18^\circ$, $[M]_D = -36{,}7^\circ$.

Benzoylessigsäurementhylester, $C_6H_5COCH_2COOC_{10}H_{19}$.

Benzoylessigsäureäthylester stellt man nach unseren Erfahrungen am besten nach der schönen Methode von Claisen[2]) dar. Bei den Versuchen, aus dem Äthylester durch Erwärmen mit Menthol den Menthylester zu gewinnen, stießen wir anfangs auf Schwierigkeiten; läßt man die Reaktion sich bei 150—160° vollziehen, so erhält man einen gelben Körper vom Schmelzp. 172°, die Dehydrobenzoylessigsäure. Es gelang auch nicht, die gesuchte Verbindung durch Kondensation von Essigsäurementhylester mit Benzoesäureester und Natrium oder aus Acetessigsäurementhylester und Benzoylchlorid zu erhalten.

Schließlich zeigte es sich, daß die Temperatur, bei der sich Benzoylessigester mit Menthol umsetzt, viel tiefer liegt als beim Acetessigester, nämlich bei 120°. Nach vierstündigem Erwärmen bei dieser Temperatur destilliert man überschüssiges Menthol unter vermindertem Druck ab, das zurückbleibende Öl erstarrt dann bald. Man saugt unter Kühlung ab, streicht auf Ton und

[1]) Lapworth und Hann, Journ. chem. Soc. 1904, 55.

[2]) Claisen, diese Annalen 291, 70 (1896).

Digitized by Google

reinigt die noch immer mentholhaltigen Krystalle, die in allen Lösungsmitteln leicht löslich sind, indem man sie in wenig Alkohol aufnimmt und unter Eiskühlung zur Ausscheidung bringt. Diese Operation muß fünf- bis sechsmal wiederholt werden, bis der Körper rein ist, die Ausbeuten lassen deswegen zu wünschen übrig. Benzoylessigsäurementhylester bildet kleine, wollig verfilzte Nadeln, die bei 41° schmelzen. In Alkalien sind sie nur schwer löslich, in alkoholischer Lösung entsteht nach wenigen Sekunden mit Eisenchlorid die tiefrote Färbung.

0,1798 g gaben 0,4974 CO_2 und 0,1424 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{26}O_3$	Gef.
C	75,45	75,45
H	8,67	8,86

Polarisation in Benzol: p = 10,04, d_4^{20} = 0,8906.
Sofortige Ablesung: α_D^{20} = − 4,95°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 55,36.

Nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	nach Stdn.	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
1	− 5,22°	− 58,38°	9	− 5,65°	− 63,19°
3	− 5,52	− 61,74	23	− 5,71	− 63,86
5	− 5,59	− 62,52	50	− 5,72	− 63,97
7	− 5,64	− 63,08	Konst. Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ = − 63,97		

Polarisation in Alkohol: p = 9,93, d_4^{20} = 0,8270.
Sofortige Ablesung: α_D^{20} = − 4,63°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 56,41.

Nach Stunden	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
3/4	− 4,65°	− 56,65°
3	− 4,66	− 56,77
6	− 4,67	− 56,89

Konstante Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ = − 56,89.

Semicarbazon. 6 g des Menthylesters, eine konzentriert wäßrige Lösung von 2,3 g Semicarbazidchlorhydrat, 1,6 g Kaliumacetat und Alkohol bis zur Lösung. Nach einigem Stehen fällt das Semicarbazon in weißen glänzenden Blättchen aus, aus Alkohol umkrystallisiert: Schmelzp. 163°.

0,1724 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 18° und 740,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{29}O_3N_3$	Gef.
N	11,72	11,62

Digitized by Google

Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Äther, Eisessig und Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

Methylbenzoylessigsäurementhylester.

Die Umsetzung der Derivate des Benzoylessigsäureäthylesters mit Menthol verläuft so träge, daß sie nicht durchführbar war; eine Ausnahme macht allein der Phenylbenzoylessigester. In allen anderen Fällen wurde deshalb die in den Ester einzuführende neue Gruppe vermittelst ihrer Halogenverbindung mit der Natriumverbindung des Esters in Wechselwirkung gebracht.

0,7 g Natrium, 15 ccm Alkohol, 10 g Benzoylessigsäurementhylester und 7 g Jodmethyl. Die Reaktion ist nach 4 Stunden beendigt. Das Rohprodukt ist ein dickes Öl, nach mehrwöchigem Stehen in der Kälte beginnt die Ausscheidung von Krystallen, allmählich wird die ganze Masse fest. Aus Methylalkohol, in welchem die Verbindung nicht so sehr leicht löslich ist, wie in den übrigen Lösungsmitteln, krystallisiert sie in schönen, großen (hexagonalen?) Krystallen vom Schmelzp. 68°. Eisenchlorid gibt in Alkohol bloß die gelbe Farbe dieses Reagens, beim Stehen wird daraus ein Graugelb.

0,1585 g gaben 0,4414 CO_2 und 0,1283 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{28}O_3$	Gef.
C	75,90	75,95
H	8,92	9,05

Polarisation in Alkohol: p = 10,03, $d_D^{17,5°} = 0,8086$, $\alpha_D^{17,5°} = -4,63°$, $[\alpha]_D^{17,5°} = -57,73°$, $[M]_D = -182,6$.

Äthylbenzoylessigsäurementhylester.

10 g Benzoylessigsäurementhylester, 0,7 g Natrium, 4 g Bromäthyl und 12 ccm Alkohol. Zur Beendigung der Reaktion ist auch hier vierstündiges Erwärmen nötig. Der neue Ester ist ein nicht ganz leichtflüssiges Öl von schwachem Mentholgeruch, unter 10 mm Druck siedet er bei 208°. Die Lösung in Alkohol färbt sich auf Eisenchlorid-Zusatz allmählich braunrot.

Digitized by Google

0,1617 g gaben 0,4525 CO_2 und 0,1336 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{36}O_3$	Gef.
C	76,31	76,32
H	9,15	9,24

Polarisation in *Alkohol*: p = 9,92, d_4^{20} = 0,8084, α_D^{20} = − 4,48°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 55,86°, M_D = − 184,5.

Polarisation in *Benzol*: p = 9,98, d_4^{20} = 0,8879, α_D^{20} = − 4,81°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 54,27°, M_D = − 179,2.

n-Propylbenzoylessigsäurementhylester.

20 g Benzoylessigsäurementhylester, 10 g n-Propylbromid, 1,4 g Natrium in Alkohol. Das erhaltene Öl ließ sich nicht destillieren, auch im Vakuum der Quecksilberluftpumpe trat bei 180° Badtemperatur vollkommene Zersetzung ein. Es wurde deshalb mit Wasserdampf zur Entfernung flüchtiger Substanzen behandelt, in Äther aufgenommen, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers durch Erwärmen auf 110° im Vakuum vollständig von Feuchtigkeit befreit. Auf solche Weise wurde der Ester, ein fast farbloses Öl, ganz rein erhalten. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rasch violettrot gefärbt.

0,1717 g gaben 0,4826 CO_2 und 0,1437 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{32}O_3$	Gef.
C	76,69	76,66
H	9,37	9,36

Polarisation in *Alkohol*: p = 9,998, d_4^{20} = 0,8082, α_D^{20} = − 4,23°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 52,35°, M_D = − 180,2°.

Phenylbenzoylessigsäurementhylester.

Zur Darstellung des Phenylbenzoylessigsäureäthylesters folgten wir den Angaben von Walther und Schickler[1]), nach welchen Benzoesäureester mit Benzylcyanid mit Hilfe von Natriumäthylat zum Benzoylbenzonitril kondensiert und dieses über den Imidoäther in den gewünschten Ketosäureester verwandelt wird. 9 g Phenylbenzoylessigester und 6 g Menthol wurden im Öl-

[1]) Walther u. Schickler, Journ. prakt. Chem. 55, 308 (1897).

Digitized by Google

bade 5 Stunden lang auf 160—165° erwärmt, das Reaktionsprodukt blieb über Nacht sich selbst überlassen; nach dieser Zeit war die Masse fest geworden, sie wurde auf Ton gestrichen und dann mehrfach aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße, seidenglänzende, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 116°, leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Äthyl- und Methylalkohol und Eisessig. Die Benzollösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, ebenso wird eine alkoholische Lösung nur gelb gefärbt (beim Stehen geht die Farbe in grünlichgelb über), nur eine Ätherlösung wird mit diesem Reagens allmählich tief rot gefärbt.

0,1564 g gaben 0,4554 CO_2 und 0,1150 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{30}O_3$	Gef.
C	79,32	79,41
H	7,99	8,22

Polarisation in *Benzol*: p = 9,97, d_4^{20} = 0,8917, α_D^{20} = + **1,79°**, $[\alpha]_D^{20}$ = + **20,14°**, $[M]_D$ = + 76,2. Der Ester ändert in Benzollösung seine Rechtsdrehung *nicht*, nach 125 Stunden wurde dieselbe Ablesung gefunden.

Polarisation in *Alkohol*: p = 1,25, d_4^{20} = 0,7948.

Sofortige Ablesung: α_D^{20} = − 0,12°, $[\alpha]_D^{20}$ = − **12,12°**.

Nach 2 Stunden α_D^{20} = − 0,16°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 16,15°
„ 17 „ „ = − 0,39 „ = − 39,38
„ 25 „ „ = − 0,45 „ = − 45,44
„ 89 „ „ = − 0,62 „ = − 62,60

Konstante Drehung: $[\alpha]_D^{20}$ = − **62,60**. Wegen der geringen Löslichkeit in Alkohol konnte nur in sehr verdünnter Lösung polarisiert werden.

Benzylbenzoylessigsäurementhylester.

Als eine alkoholische Lösung von 9 g Benzoylessigsäurementhylester, 4 g Benzylchlorid und 0,7 g Natrium mehrere Stunden bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt worden war, erstarrte das Gemisch nach dem Erkalten vollständig zu einer weißen Krystallmasse. Nach der wie gewöhnlich vorgenommenen Aufarbeitung erhielt man den Ester nach dem Umkrystallisieren aus heißem Gasolin in prachtvollen, mehrere Zenti-

Digitized by Google

meter langen weißen Nadeln vom Schmelzp. 117°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und in Gasolin. $FeCl_3$ färbt die alkoholische Lösung nicht.

0,1968 g gaben 0,5731 CO_2 und 0,1481 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{32}O_3$	Gef.
C	79,54	79,42
H	8,22	8,42

Polarisation in Benzol: p = 10,03, $d_4^{20} = 0{,}8912$, $\alpha_D^{20} = -5{,}44°$, $[\alpha]_D^{20} = -60{,}83°$, $M_D^{20} = -238{,}4$.

Diese Drehung bleibt nach mehrtägiger Beobachtung ganz *konstant.*

Phenäthylbenzoylessigsäurementhylester,

$$C_6H_5COCHCOOC_{10}H_{19}$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH_2—CH_2—C_6H_5$$

Die Reaktion zwischen 10 g Benzoylessigsäurementhylester, 7 g Phenäthylbromid und 0,8 g Natrium in Alkohol war nach vierstündigem Erwärmen zu Ende. Das rohe Öl, das durch Behandeln mit Wasserdampf von flüchtigen Beimengungen befreit worden war, begann nach längerem Stehen in der Kälte fest zu werden. Der Ester bildet aus Alkohol umkrystallisiert weiße prismatische Blättchen von schwachem Blumengeruche, sie schmelzen bei 77°. Sie sind, ausgenommen in Alkohol, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

0,1107 g gaben 0,3233 CO_2 und 0,0840 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{34}O_3$	Gef.
C	79,75	79,65
H	8,43	8,49

Polarisation in Benzol: p = 9,95, $d_4^{20} = 0{,}8902$, $\alpha_D^{20} = -5{,}02°$, $[\alpha]_D^{20} = -56{,}70°$, $M_D = -230{,}3$.

Phenylpropylbenzoylessigsäurementhylester,

$$C_6H_5COCHCOOC_{10}H_{19}$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$$

Während 5 Stunden werden 10 g Benzoylessigsäurementhylester, 7 g Phenylpropylbromid und 0,7 g Natrium

Digitized by Google

in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Das sirupdicke, ölige Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, es wurde nicht fest und ließ sich auch nicht destillieren.

0,1636 g gaben 0,4778 CO_2 und 0,1273 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{36}O_3$	Gef.
C	79,95	79,65
H	8,63	8,70

Polarisation in Benzol: p = 9,98, d_4^{20} = 0,8888, α_D^{20} = − 3,90°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 43,97°, M_D = − 184,8°.

Die Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid tief braunrot gefärbt.

Allylbenzoylessigsäurementhylester.

Auf eine Lösung von 13,5 g Benzoylessigsäurementhylester und 0,8 g Natrium in Alkohol wirken 6 g Allylbromid schon in der Kälte lebhaft ein, so daß nur noch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade nötig ist. Das nicht krystallisierende, wie oben gereinigte Öl (farb- und geruchlos, ziemlich dickflüssig) war vollkommen rein. Erst nach mehreren Monaten erstarrte es zu glänzenden, weißen, leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 53°. Wird in Alkohol durch Eisenchlorid violettrot gefärbt.

0,1632 g gaben 0,4605 CO_2 und 0,1307 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{30}O_3$	Gef.
C	77,14	76,96
H	8,83	8,96

Polarisation in Benzol: p = 9,99, d_4^{20} = 0,8882, α_D^{20} = − 4,56°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 51,40°, M_D = − 175,9.

Styrylbenzoylessigsäurementhylester,

$$C_6H_5COCHCOOC_{10}H_{19}$$
$$|$$
$$CH_2—CH=CH.C_6H_5$$

Styrylbromid (9 g) reagierte lebhaft schon in der Kälte mit einer Lösung von 10 g Benzoylessigsäurementhylester und 0,7 g Natrium in wenig Alkohol. Nach kurzem Stehen verwandelte sich der ganze Inhalt des

Digitized by Google

Kolbens in einen weißen Krystallbrei. Die abgesogene, mit Wasser gewaschene Masse lieferte nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzp. 82—93°.

0,1630 g gaben 0,4821 CO_2 und 0,1218 H_2O.
0,1790 g „ 0,5274 CO_2 „ 0,1353 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{34}O_3$	Gef.	
C	80,33	80,66	80,86
H	8,19	8,36	8,46

Polarisation in Benzol: p = 9,96, d_4^{20} = 0,8908, α_D^{20} = − 4,27°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 48,10°.

Der unscharfe Schmelzpunkt sowohl als die auffallende Drehung machten es wahrscheinlich, daß die Substanz nicht einheitlich, sondern ein Gemisch zweier Ester sei. In der Tat ist die asymmetrisch aufgebaute Styrylbenzoylessigsäure durch die Veresterung mit Menthol in die Ester der beiden optischen Antipoden gespalten worden. Zur Trennung wurde das Gemisch mit etwas kaltem Gasolin mehrere Minuten kräftig durchgeschüttelt, dann wurde abgesogen und der Rückstand auf dieselbe Weise mit Gasolin behandelt, bis sein Schmelzpunkt ein konstanter war (fünf- bis sechsmal). Der in Gasolin schwerer lösliche Teil bildete weiße Nadeln vom Schmelzp. 102—103°.

Polarisation in Benzol: p = 9,97, d_4^{20} = 0,8907, α_D^{20} = − 7,70°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 86,66°, M_D = − 362,5°.

Wir haben es bei dem stark linksdrehenden Ester vom Schmelzp. 102—103° zweifellos mit dem Menthylester der links-Säure zu tun. Der nach dem Verdunsten des Gasolinfiltrates zurückbleibende Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 77°. Seine bedeutend geringere optische Drehung kennzeichnet ihn als den Menthylester der rechts-Säure.

Polarisation in Benzol: p = 9,95, d_4^{20} = 0,8906, α_D^{20} = − 2,30°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 25,95°, M_D = − 108,5°.

Beide Ester werden durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung nicht gefärbt, sind also reine Ketoformen!

Digitized by Google

Benzylidenbenzoylessigsäurementhylester,

$$C_6H_5COC(=CH-C_6H_5)-COOC_{10}H_{19}$$

In eine durch Kältemischung gut gekühlte Lösung von 3,6 g Benzaldehyd in 10 g Benzoylessigsäurementhylester gibt man allmählich 0,5 g Piperidin und läßt unter Kühlung stehen. Bald werden Wassertröpfchen sichtbar und nach einiger Zeit setzen sich die ersten Anteile des Kondensationsproduktes an den Gefäßwänden ab. Die Reaktion verläuft indessen lange nicht so glatt wie mit dem Äthylester[1]), so daß erst nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank abgesaugt werden kann. Die breiige Masse wird auf Ton gestrichen und später aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Aus verdünnter Essigsäure erhält man die Benzalverbindung in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 65°. Außer in Wasser ist der Körper in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1601 g gaben 0,4695 CO_2 und 0,1118 H_2O.

	Ber. für $C_{36}H_{30}O_3$	Gef.
C	79,95	79,98
H	7,75	7,81

Polarisation in Benzol: p = 9,75, d_4^{20} = 0,8914, α_D^{20} = − 6,73°, $[\alpha]_D^{20}$ = − 77,43°, M_D = − 302,2.

Die Menthylester der α-Benzylzimtsäure und der Dibenzylessigsäure.

Von *Paul Häussler*.

α-Benzylzimtsäure[2]) (*α-Benzylidenhydrozimtsäure*).

58 g bei 120° getrocknetes hydrozimtsaures Natrium, 70 g Essigsäureanhydrid und 60 g Benzaldehyd wurden im Kohlensäurestrom 70 Stunden bei 120° erwärmt, nach 45 Stunden war klare Lösung eingetreten. Nach der Destillation mit Wasserdampf wurde von Schmieren ab-

[1]) Ruhemann, Proc. chem. Soc. 19, 128 (1903).

[2]) Michael und Palmer, Amer. chem. Journ. 7, 69 (1885). Oglialoro, Gaz. chim. ital. XX, 1890.

Digitized by Google

filtriert, beim Erkalten des Filtrates schied sich das schwer lösliche Natriumsalz der Benzylzimtsäure aus, es wurde, in wenig Wasser suspendiert, mit Salzsäure zersetzt. Das Filtrat des Natriumsalzes wurde in drei Fraktionen ausgefällt, sie enthielten neben der gesuchten Säure noch etwas Zimt- und unveränderte Hydrozimtsäure. Von diesen beiden konnte die Benzylzimtsäure durch Auskochen mit viel Wasser, in welchem sie selbst sehr schwer löslich ist, befreit werden. Die rohe Säure wurde nach dem Trocknen auf Ton durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 157—158°. Charakteristisch ist das in Wasser schwer lösliche Natriumsalz.

Menthylester. Das Chlorid der Benzylzimtsäure wurde vermittelst Phosphortrichlorid in Benzollösung wie gewöhnlich dargestellt. Nach dem Abdestillieren von Benzol und überschüssigem Trichlorid unter vermindertem Drucke hinterbleibt das Chlorid als dickes Öl, es ist so wenig empfindlich gegen Wasser, daß man zweckmäßig nach dem Entfernen des Benzols das rohe Produkt mit kaltem Wasser schüttelt, bis das Trichlorid ganz zersetzt ist, man extrahiert es dann mit Äther. Erst durch Kochen mit Sodalösung wird es allmählich zur Säure verwandelt. Der Menthylester wurde auf die übliche Weise aus dem Säurechloride, Menthol und Pyridin in Benzollösung dargestellt, nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte der Rückstand im Eisschranke zu einer harten Masse. Es wurde versucht, sie aus Alkohol umzukrystallisieren, es zeigte sich aber, das der so erhaltene Körper nicht einheitlich war, er schmolz unscharf von 60—110°. Eine 10 prozentige Benzollösung drehte die Polarisationsebene um $-81{,}44°$. Durch Behandeln mit Gasolin (Siedepunkt 40—70°) gelang es unschwer, die Substanz in zwei Körper zu trennen. 26 g des getrockneten Rohproduktes wurden 2 Tage lang bei Zimmertemperatur mit 120 ccm Gasolin digeriert, dann wurde vom Ungelösten abgesogen und mit Gasolin nachgewaschen. Der unlösliche Rück-

Digitized by Google

stand wog 5,9 g, aus dem Filtrate erhielt man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels 18,5 g von dem leicht löslichen Körper (Schmelzpunkt des Rohproduktes 58 bis 60°), dieser letztere ist der gesuchte Menthylester. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bildet er schöne, lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 64—65°. Kocht man ihn einige Zeit mit alkoholischem Kali, so wird die Benzylzimtsäure fast quantitativ zurückgewonnen.

0,1208 g gaben 0,3659 CO_2 und 0,0940 H_2O.
0,1293 g „ 0,3923 CO_2 „ 0,0933 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{32}O_2$	Gef.	
C	82,92	82,62	82,75
H	8,57	8,71	8,55

Polarisation in Benzol: p = 9,92, $d_4^{20} = 0{,}8925$, $\alpha_D^{20} = -12{,}79°$, $[\alpha]_D^{20} = -144{,}49°$.

Für eine zweite Polarisation wurde der Ester noch einige Male aus Alkohol umkrystallisiert.

Polarisation in Benzol: p = 9,64, $d_4^{20} = 0{,}8920$, $\alpha_D^{20} = -12{,}48°$, $[\alpha]_D^{20} = -144{,}86°$, $[M]_D = 546{,}2$.

Anhydrid der α-Benzylzimtsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5CH{=}C(CH_2.C_6H_5).CO \\ C_6H_5CH{=}C(CH.C_6H_5).CO \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Bei der Darstellung des Benzylzimtsäurementhylesters entsteht — auf 3 Tle. des Esters wird ungefähr 1 Tl. des zweiten Körpers gewonnen — eine in Gasolin sehr schwer lösliche Verbindung. Sie läßt sich aus Äthylalkohol, in dem sie nicht leicht löslich ist, umkrystallisieren, sie bildet in reiner Form hübsche, durchsichtige kleine Säulen, der Schmelzpunkt liegt bei 108 bis 109°. Es liegt hier das *Anhydrid* der Benzylzimtsäure vor, das aus dem Säurechloride unter der Einwirkung des Pyridines nach der von Wedekind[1]) gefundenen Methode zur Darstellung von Anhydriden entstanden ist.

[1]) Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2070 (1901).

Digitized by Google

0,2063 g gaben 0,6324 CO_2 und 0,1072 H_2O.
0,1739 g „ 0,5322 CO_2 „ 0,0969 H_2O.

	Ber. für $C_{32}H_{26}O_3$	Gef.	
C	83,80	83,61	83,48
H	5,72	5,81	6,22

Bestimmung des Molekulargewichts (Gefrierpunktsmethode).

0,3582 g ergaben in 12,571 g Benzol eine Depression von 0,341°.
0,3604 g „ „ 12,593 g „ „ „ „ 0,328°.

	Ber. für $C_{32}H_{26}O_3$	Gef.	
Mol.	458,2	425,6	445,0

Das Anhydrid ist fast unlöslich in Äther und Gasolin, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Der Körper zeichnet sich durch eine merkwürdige Beständigkeit aus, die wohl durch seine Schwerlöslichkeit bedingt ist, erst nach längerem Kochen mit konz. Alkalilaugen wird er allmählich in das Hydrat verwandelt, Kochen mit Sodalösung läßt ihn unverändert. Auffallend schwierig erfolgt auch die Bildung eines Esters aus dem Anhydrid, kocht man es mit Alkohol und Schwefelsäure längere Zeit, so erhält man neben viel unverändertem Anhydride nur etwas Säure. Als 3 g Anhydrid mit 25 g Methylalkohol 2 Stunden im Rohr auf 120—130° erhitzt wurden, erhielt man: 0,15 g unverändertes Anhydrid, 1,2 g Benzylzimtsäure und 1,5 g Methylester.[1]) Beim Kochen von 3,0 g Anhydrid mit 40 ccm reinem Methylalkohol und 5 ccm reiner Schwefelsäure entstanden 2,3 g Methylester.

Das Anhydrid kann natürlich direkt aus dem Säurechlorid und Pyridin gewonnen werden. 14 g Benzylzimt-

[1]) *Benzylzimtsäuremethylester.* Der Ester wurde zur Identifizierung auch direkt aus dem Säurechloride und Methylalkohol dargestellt. Unter 12 mm Druck destilliert er von 200—202° als dickes, farbloses Öl, nach dem Erkalten erstarrt es zu einer Krystallmasse, der Körper schmilzt bei 27—28°.

0,1829 g gaben 0,5429 CO_2 und 0,1081 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$	Gef.
C	80,93	80,97
H	6,37	6,61

Digitized by Google

säure lieferten neben 1,0 g unveränderter Säure 11,9 g rohes Anhydrid, umkrystallisiert: 8—9 g.

Menthylester der Dibenzylessigsäure.

Dibenzylessigsäure wurde schon von verschiedenen Autoren[1]) dargestellt. Wir gewannen sie sowohl aus Acetessigsäure- als aus Malonsäureester, die erste Methode scheint aber den Vorzug zu verdienen. Für die reine Säure fanden wir den Schmelzp. 86—87°.

Aus 12 g Säure und 2,5 g Phosphortrichlorid wurde durch 4 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade in Benzollösung das Säurechlorid dargestellt, die Benzollösung wurde von der phosphorigen Säure abdekantiert, Lösungsmittel und überschüssiges Trichlorid wurden im Vakuum abdestilliert. In gewöhnlicher Weise stellte man aus diesem Chloride mit 7,5 g Menthol und 7,0 g Pyridin den *Menthylester* dar, dabei konnten 2 g unveränderte Säure zurückerhalten werden.

Der Ester bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 42—43°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen in kaltem Alkohol und in Petroläther.

0,1033 g gaben 0,3130 CO_2 und 0,0850 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{34}O_2$	Gef.
C	82,52	82,65
H	9,02	9,21

Polarisation in Benzol: p = 9,64, $d_4^{21°} = 0{,}8924$, $\alpha_D = -2{,}10°$, $[\alpha]_D^{20} = -24{,}41°$, $[M]_D = 92{,}5$.

---

[1]) Michael und Palmer, Amer. chem. Journ. **7**, 70 (1885); Seesemann, Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1085 (1873); ebenda **10**, 785 (1877); Ehrlich, diese Annalen **187**, 24 (1877); Fittig und Christ, ebenda **268**, 123 (1892); Bischoff und Siebert, diese Annalen **239**, 97 (1887); Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1062 (1891).

Digitized by Google

Die Menthylester der Benzylidenphenylbuttersäure, Dibenzylpropionsäure und γ-Phenylbuttersäure.

Von *Georg Wolfsleben.*

Benzylidenphenylbuttersäure,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.C.CO_2H$$
$$\parallel$$
$$CH.C_6H_5.$$

80 g staubtrocknes phenylbuttersaures Kalium (das Na-Salz ist, weil weniger löslich, nicht geeignet) 80 g Benzaldehyd und 160 g Essigsäureanhydrid (von den beiden letzten Substanzen ein sehr großer Überschuß, weil nur auf diese Weise eine allmähliche Lösung des Salzes erreicht werden kann) werden zuerst während 48 Stunden auf 106° erwärmt, bis Lösung eingetreten ist, dann noch 290 Stunden auf dem Wasserbade. Nachdem man Essigsäure und Benzaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen hat, macht man mit Soda alkalisch und zieht mit Äther die Schmieren aus. Dann gilt es, das Gemisch von verhältnismäßig viel Zimtsäure, unveränderter Phenylbuttersäure und der neuen Säure zu trennen, was am besten vermittelst fraktionierter Fällung mit verdünnter Salzsäure durchgeführt wird. Wir erhielten sechs Fraktionen, die ersten beiden sind an Benzylidenphenylbuttersäure am reichsten, man kocht so lange mit Wasser aus, bis nichts mehr in Lösung geht, der fast unlösliche Rückstand ist die gesuchte Säure, auch aus der dritten Fraktion kann auf diese Weise noch etwas davon erhalten werden. Fraktion 4 und 5 sind fast reine Zimtsäure, die sechste ölige Fraktion bestand aus unveränderter Phenylbuttersäure. Es wurden erhalten 14,3 g Benzylidenphenylbuttersäure (rein, umkrystallisiert) gleich 14 Proz. der theoretischen Ausbeute, 11,5 g Zimtsäure und 24 g Phenylbuttersäure. Eine bessere Ausbeute ließ sich nicht erzielen, trotzdem die Versuchsbedin-

Digitized by Google

gungen mannigfach verändert wurden.[1]) Die Trennung der drei Säuren kann auch, aber weniger vorteilhaft, vermittelst der fraktionierten Ausfällung der Magnesium- und Calciumsalze erreicht werden. Die *Benzylidenphenylbuttersäure* krystallisiert aus Alkohol in weißen, zu Drusen vereinigten Nadeln, aus Gasolin in glänzenden, seidenartig strahligen Büscheln, sie schmilzt bei 124—125°.

0,1976 g gaben 0,5849 CO_2 und 0,1148 H_2O.
0,1639 g „ 0,4860 CO_2 „ 0,0939 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$	Gef.	
C	80,95	80,86	80,87
H	6,31	6,50	6,40

Leicht löslich in heißem Äthyl- und Methylalkohol, in Äther und heißem Gasolin, von kochendem Wasser wird die Säure nur in Spuren aufgenommen. Mercuri- und Bariumsalz sind in kochendem Wasser unlöslich, Calcium-, Strontium-, Magnesium- und Kobaltsalz lösen sich in viel kochendem Wasser.

Menthylester. Bei dem Versuche, das Chlorid der Säure wie üblich mit Thionylchlorid darzustellen, stießen wir auf Schwierigkeiten, das erhaltene Produkt bildete ein gelbes Öl, das nicht weiter gereinigt werden konnte und erhebliche Mengen unveränderter Säure enthielt. Es wurden deshalb 5,3 g Säure, mit 7 g trocknem Benzol aufgeschlämmt, mit 5 g Phosphortrichlorid (ein großer Überschuß!) $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Benzol wurde von der phosphorigen Säure abgegossen und Benzol und überschüssiges Trichlorid im Vakuum bei gelindem Erwärmen abdestilliert. Den Rückstand löste man in Benzol, schüttelte zuerst mit Chlorcalcium, dann mit Magnesiumcarbonat durch und fügte die filtrierte Lösung portionenweise zu einer Lösung von 4,2 g Menthol und 3 g Pyridin in 20 ccm Benzol. Nachdem noch $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht worden war, verjagte man mit Wasser-

[1]) Man sehe die vielen Versuche in der Dissertation des Hrn. Wolfsleben nach.

Digitized by Google

dampf Benzol, Pyridin und unverändertes Menthol, nahm den Rückstand in Äther auf und schüttelte gründlich mit Soda durch, wobei 1 g unveränderte Säure zurückgewonnen wurde. Nach dem Abdunsten des vorher über geglühtem Magnesiumsulfat getrockneten Äthers blieb der Menthylester als schwach gelbes, ziemlich zähflüssiges Öl zurück. Alle Versuche, den Körper zum Krystallisieren zu bringen, schlugen fehl, er war nach monatelangem Stehen unverändert. Er erwies sich als frei von Halogen und Phosphorsäuren.

0,1519 g gaben 0,4610 CO_2 und 0,1137 H_2O.
0,1639 g „ 0,4975 CO_2 „ 0,1307 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{44}O_2$	Gef.	
C	83,00	82,81	82,78
H	8,70	8,40	8,86

Polarisation: p = 10,03, $d_4^{20} = 0{,}8925$, $\alpha_D^{20} = -2{,}06°$, $[\alpha]_D^{20} = -23{,}00°$, $M_D = -89{,}70$.

Da die Analysen innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen stimmen, so darf man den Ester als annähernd rein betrachten. Absolut rein ist er natürlich nicht, aber wenn auch das Drehungsvermögen des reinen, krystallisierten Körpers einige Grade größer sein mag, so war der Zweck der Arbeit doch erreicht, da sich der große Unterschied (etwa 120°) zwischen der Drehung dieses Esters und des Benzylzimtsäurementhylesters ergab.

α-Benzylphenylbuttersäure (α,β-Dibenzylpropionsäure),

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle C_6H_5.CH_2}{\underset{|}{CH}}.CO_2H$$

Zur Synthese dieser Säure wurde folgender Weg eingeschlagen:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.Br + CH_2\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} + Na =$$
$$C_6H_5CH_2.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaBr$$
Phenäthylmalonsäureester

Digitized by Google

$$+ C_6H_5.CH_2.Br + Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.C(CO_2C_2H_5)_2 + NaBr$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5.CH_2$$

Phenäthylbenzylmalonsäureester

$$\rightarrow C_6H_5.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2 + 2\,C_2H_5OH \rightarrow$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5.CH_2$$

Phenäthylbenzylmalonsäure

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH.CO_2H$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad C_6H_5.CH_2 \qquad + CO_2$$

α-Benzylphenylbuttersäure

Phenäthylbromid, $C_6H_5.CH_2.CH_2.Br$.

Zu 60 g Phosphortribromid ($1^1/_2$ Molgew.) läßt man langsam ohne Kühlung 55 g Phenäthylalkohol (3 Molgew.) zutropfen und erwärmt darauf noch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade. Man gießt von der phosphorigen Säure ab in Eiswasser, schüttelt durch, nimmt in Äther auf, wäscht den Äther mit Sodalösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Das Phenäthylbromid destilliert unter 11 mm Druck bei 92°, unter 13 mm bei 94° als ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl von aromatisch süßlichem Geruche. Ausbeute: 83 g.

Phenäthylmalonsäureester.

Zu einer Lösung von Natriummalonsäureester aus 74 g Malonsäureester und 10,6 g Natrium in 120 g Alkohol, die auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt wurde, ließ man sehr langsam 83,6 g Phenäthylbromid hinzutropfen und erwärmte darauf noch $2^1/_2$ Stunden, bis die Reaktion der Lösung nicht mehr alkalisch war. Nachdem der größte Teil des Alkohols abdestilliert war, wurde in mit Kochsalz gesättigtes Eiswasser gegossen, angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung trocknete man über Magnesiumsulfat. Unter 10 mm destilliert der Ester konstant bei 179°, unter 15 mm bei 185°.[1]) Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 80 Proz. der Theorie.

[1]) Kohler, Amer. chem. Journ. 34, 132 (1905); Chem. Zentralbl. 1905 II, 1023, gibt als Siedepunkt unter 15 mm 230—235°

Digitized by Google

Phenäthylbenzylmalonsäureester.

Man erwärmt eine Lösung von 78 g Phenäthylmalonsäureester und 7 g Natrium in 80 g Alkohol 20 Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten und fügt sehr langsam, eventuell unter Kühlung, da die Reaktion sehr heftig ist, 54 g Benzylbromid tropfenweise hinzu. Die weitere Verarbeitung ist analog der oben beschriebenen. Der neue Ester destilliert ganz glatt, fast ohne Vor- und Nachlauf, wenn man nicht mehr als 20 g auf einmal verarbeitet, bei 230° unter 10 mm Druck, er ist ein farbloses, dickes Öl, geruchlos und stark lichtbrechend.

0,1381 g gaben 0,3777 CO_2 und 0,0962 H_2O.
0,1571 g „ 0,4289 CO_2 „ 0,1055 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{26}O_4$	Gef.	
C	74,57	74,59	74,46
H	7,34	7,78	7,46

Phenäthylbenzylmalonsäure.

87 g Phenäthylbenzylmalonsäureester wurden mit 430 g methylalkoholischem Kali (1 Tl. KOH in 2 Tln. Methylalkohol) 4—5 Stunden auf der Maschine geschüttelt, bis alles zu einem festen Brei erstarrte. Läßt man dann bei einer Temperatur von 40—45° ruhig stehen, so verwandelt sich die Masse in eine dicke ölige Flüssigkeit, die Verseifung ist beendigt, wenn eine Probe sich klar in Wasser auflöst. Man nimmt in Wasser auf, macht zuerst sauer, dann mit Soda alkalisch und destilliert den Alkohol unter vermindertem Drucke ab. Durch Ausäthern und Filtrieren entfernt man die Schmieren, säuert an und extrahiert die ausgefällte Säure mit Äther. Nach dem Abdunsten des (über Magnesiumsulfat getrockneten) Äthers hinterbleibt die Säure als zähes, dickes Öl, erstarrt jedoch bald nach dem Reiben mit einem Glasstabe. Man trocknet durch Aufstreichen auf porösen Ton und kry-

an. E. Fischer und Schmitz, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 35 (1906), fanden 185—187° bei 24 mm.

Digitized by Google

stallisiert aus einem Gemische von Benzol und Gasolin um. Man erhält sie aus diesem Gemische in weißen, drusenförmig angeordneten Nadeln, aus Chloroform in schönen, strahlig gruppierten Nadeln. Der Schmelzpunkt (unter Zersetzung) liegt bei 153°. Ausbeute: 61,5 g (einmal umkrystallisiert) = 84 Proz. der Theorie.

Titration: 0,2016 g verbrauchten zur Titration 13,50 ccm $^n/_{10}$ NaOH, ber. 13,52 ccm.

0,1739 g gaben 0,4617 CO_2 und 0,1008 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$	Gef.
C	72,48	72,40
H	6,04	6,48

Benzylphenylbuttersäure.

Die Dicarbonsäure wird in Portionen von nicht über 10 g in kleinen Kölbchen im Paraffinbade auf 160° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist, wozu $^3/_4$—1 Stunde nötig sind. Das Rohprodukt läßt sich in kleinen Mengen bei raschem Arbeiten unter vermindertem Drucke destillieren, der Körper geht unter 8 mm bei 230° über, unter 11 mm bei 234—235°. Die ölige Säure wurde erst nach 3 Monaten fest, hat man dann aber einmal Krystalle, so wird das Öl durch Animpfen und Reiben augenblicklich zum Krystallisieren gebracht. Die Säure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht löslich, sie ließ sich nur aus 50 prozentiger Essigsäure umkrystallisieren und wurde daraus in schönen weißen Krystallen erhalten, die bei 59—61° schmelzen.

0,1488 g gaben 0,4386 CO_2 und 0,0996 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_2$	Gef.
C	80,31	80,38
H	7,08	7,45

Menthylester. Das Chlorid der Säure ließ sich mit Thionylchlorid und Phosphortrichlorid erhalten, das erstere Verfahren verdient aber den Vorzug. Die Säure wird mit der vierfachen der berechneten Menge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt, dann saugt man

Digitized by Google

das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum ab. Das Chlorid läßt sich nicht destillieren, da es auch unter vermindertem Drucke zu einem großen Teile zu dem unten beschriebenen Hydrindonderivat zersetzt wird. Aus 5,5 g Säurechlorid, 4 g Menthol und 2,4 g Pyridin wurde in Benzollösung in der schon mehrfach beschriebenen Weise der Menthylester dargestellt, beim Ausschütteln seiner Ätherlösung mit Soda konnten 2 g Säure zurückgewonnen werden. Beim Verdunsten des Äthers scheidet sich der Ester in weißen Nadeln aus, sie werden durch Aufstreichen auf Ton und viermaliges Umkrystallisieren gereinigt. Schöne, weiße, lange Spieße vom Schmelzp. 102°.

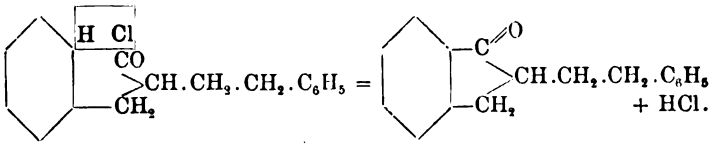
0,1634 g gaben 0,4954 CO_2 und 0,1370 H_2O.

	Ber. für $C_{27}H_{36}O_2$	Gef.
C	82,65	82,69
H	9,18	9,31

Polarisation: p = 9,99, $d_4^{20} = 0{,}8865$, $\alpha_D^{20} = -3{,}25°$, $[\alpha]_D^{20} = -36{,}69°$, $[M]_D^{20} = -143{,}82$.

β-Phenäthylhydrindon.

Wenn man das Chlorid der Benzylphenylbuttersäure unter vermindertem Drucke zu destillieren versucht, so gehen unter 15 mm Druck bei 206—208° etwa 40 Proz. Chlorid als klares, etwas gelb gefärbtes Öl über. Der Rest aber, der von 209—225° destilliert, erstarrt in der Vorlage zu derben, weißen Krystallen. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in wohlausgebildeten, weißen, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 56—57°. Da er kein Chlor enthält und in Alkalien auch beim Kochen vollkommen unlöslich ist, so liegt hier zweifellos ein Abkömmling des *Hydrindons* vor, entstanden nach folgender Gleichung:



Digitized by Google

0,1709 g gaben 0,5415 CO_2 und 0,1170 H_2O.
0,1437 g „ 0,4548 CO_2 „ 0,0885 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O$	Gef.	
C	86,44	86,41	86,32
H	6,77	7,25	6,84

Semicarbazon. 0,5 g Hydrindon und 0,2 g Semicarbazid (freie Base) werden in Alkohol unter Zusatz von 5—6 Tropfen Eisessig unter Rückfluß 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Semicarbazon in weißen Blättchen aus, dreimal aus kochendem Äthylalkohol umkrystallisiert (man hat zunächst von dem in Alkohol unlöslichen, als Nebenprodukt entstandenen Hydrazodicarbonamid abzufiltrieren) zeigt der Körper den Schmelzp. 227—228° (schmilzt unter Aufschäumen).

0,2034 g gaben 27 ccm Stickgas bei 23° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{19}N_3O$	Gef.
N	14,34	14,43

Es wurde versucht, das Hydrindonderivat durch Oxydation zu Phthalsäure abzubauen. Mit Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen und mit Permanganat, sauer und alkalisch, konnte stets nur Benzoesäure erhalten werden.

γ-Phenylbuttersäurementhylester,

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2C_{10}H_{19}$.

γ-Phenylbuttersäure wird am besten nach J. v. Braun[1]) dargestellt, indem man *Phenylpropylbromid*[2]) mit Cyankalium in das Nitril verwandelt (wir fanden für dieses den Siedepunkt unter 11 mm zu 132—133°) und letzteres durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr verseift.

10 g der Säure wurden in 40 g Benzol mit 6 g Phosphortrichlorid $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das rohe Chlorid wurde unter vermindertem Drucke destilliert, Siedepunkt 119° unter 9 mm. Ausbeute 8 g rein.

[1]) J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2843 (1910).
[2]) Rupe und Bürgin, Ber d. d. chem. Ges. 43, 178 (1910).

Digitized by Google

Der *Menthylester* wurde wie schon beschrieben dargestellt. Er siedet unter 10 mm Druck bei 205°, wasserhelle, farblose, dickölige Flüssigkeit von dem charakteristischen, schwachen Geruche der Menthylester.

0,1792 g gaben 0,5226 CO_2 und 0,1625 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{36}O_2$	Gef.
C	79,47	79,53
H	9,93	10,12

Polarisation: p = 10,021, $d_4^{20} = 0,8867$, $\alpha_D^{20} = -5,065°$, $[\alpha]_D^{20} = -57,00°$, $[M]_D^{20} = -171,92$.

Theoretisches.

Bei der Beurteilung der optischen Eigenschaften der β-Ketosäurementhylester ist zunächst der Umstand nicht außer acht zu lassen, daß diese Körper in zwei Formen auftreten und sich von der einen in die andere umlagern können. Der Einfluß der Ketogruppe CO auf das optische Drehungsvermögen von Ketonsäuren ist von Hilditch[1]) kürzlich mit Erfolg studiert worden, er ist sehr ähnlich dem der Äthylenbindung, auch quantitativ, das System $CO.CO_2$ ist in seiner optischen Wirkung dem Benzoyl vergleichbar.

Unsere Untersuchung dieser Substanzen sollte keinen Beitrag zur Lösung des Problems der *Keto-Enol-Tautomerie* bringen, wird doch dieses Gebiet gerade jetzt in ausgezeichneter Weise und sehr erfolgreich von Knorr, K. H. Meyer, Hantzsch, Michael u. a. bearbeitet. Doch erwies es sich von Anfang an als notwendig, die Größe dieser desmotropen Umlagerung, ihre Geschwindigkeit und die Amplitude der optischen Drehung kennen zu lernen. Was schon Lapworth und Hann[2]) feststellten, daß

[1]) Hilditch, Journ. chem. Soc. **99**, 224 (1911).

[2]) Lapworth und Hann, Journ. chem. Soc. **81**, 1499 (1902). Die Drehung muß bei der Enolform größer sein, als beim Ketoderivate, weil erstere die Doppelbindung in der optisch allein wirksamen α,β-Stellung znm Carboxyl hat (Konjugation von C=CH—C=O), während in der β-Ketosäure die C=O-Gruppe
OH

Digitized by Google

beim Übergang von der Keto- zur Enolform das Drehungsvermögen des Acetessigsäurementhylesters zunimmt (Einfluß der doppelten Bindung auf das asymmetrische Kohlenstoffatom) konnte auch von uns bestätigt werden.

Die Größe und Geschwindigkeit der Keto-Enol-umlagerung ist sehr verschieden und hängt natürlich zuerst vom Lösungsmittel ab. Knorr sowie K. H. Meyer zeigten bei ihren interessanten Versuchen, daß stärker dissoziierende Lösungsmittel, wie Alkohol, die Ketoform begünstigen, die Enolform zurückdrängen, gerade umgekehrt verhalten sich Hexan oder Benzol. So ist z. B. nach Knorr das Gleichgewicht beim Acetessigester in Alkohol mit 12 Proz. Enol, in Hexan mit 47 Proz. Enol erreicht.[1]) Wir führten deshalb einige vergleichende Versuche in Alkohol und Benzollösung aus.

Beim *Acetessigsäurementhylester* ist die Differenz zwischen der Anfangs- und der konstanten (Enol)-Schlußdrehung in Alkohol viel geringer als in Benzol, ja hier findet sogar eine kleine Abnahme des Drehungsvermögens statt: Zurückdrängung der stärker drehenden Enolform! Und während in Alkohol die Konstanz der Drehung schon nach 180 Minuten erreicht ist, stellt sich diese in Benzollösung erst nach 4 Tagen ein (vgl. Tabelle I). Rascher und mit größerer Drehungsamplitude verläuft die Umlagerung bei dem bisher noch nicht dargestellten *Benzoylessigsäurementhylester*, aber auch hier nur in Benzol, in Alkohol findet kaum eine Veränderung statt (Tabelle II). Interessant ist, wie in diesem Falle das Phenyl die Drehungsänderung vergrößert und beschleunigt.[2]) Führen

schon in größerer Entfernung sich befindet, wobei eine Konjugation nicht mehr statthat. Nach Hilditch (a. a. O.) dreht Brenztraubensäurementhylester bedeutend stärker als Acetessigester.

[1]) Nach K. H. Meyer [Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2846 (1912)] in Alkohol 12,7 Proz., in Benzol 18,0 Proz., in Hexan 48 Proz. Enol.

[2]) Nach K. H. Meyer [Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2731 (1911)] ist die Umlagerungsgeschwindigkeit des Benzoylessigsäureäthylesters von derselben Größenordnung wie die des Acetylessigsäureesters (in Alkohol).

Digitized by Google

wir dagegen ein *Methyl* in den *Acetessigester* ein, so findet, auch in Benzollösung, eine Drehungsänderung nicht mehr

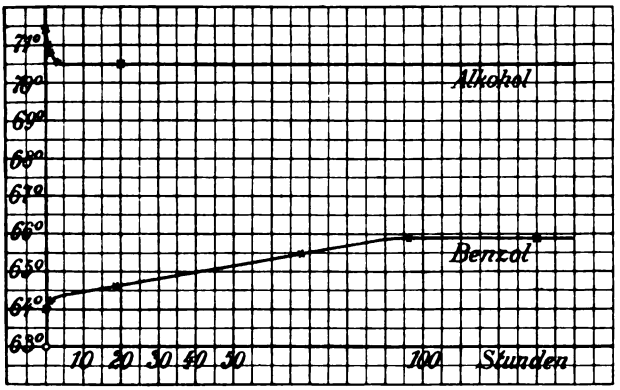


Tabelle I. Acetessigsäurementhylester.

statt, dasselbe gilt auch für den *Methylbenzoylessigsäure-*, sowie für den *Benzylbenzoylessigsäurementhylester.* Ent-

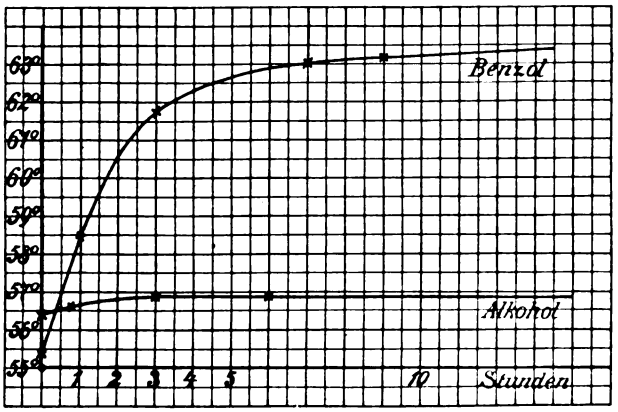


Tabelle II. Benzoylessigsäurementhylester.

weder findet hier überhaupt keine desmotrope Umlagerung statt, oder ihre Geschwindigkeit ist bei diesen substituierten Ketosäureestern außerordentlich verlangsamt.

Für unsere Untersuchungen wurden die Körper im

Digitized by Google

allgemeinen in Benzol polarisiert und zwar sofort nach der Auflösung, so daß die gefundenen Drehungen bei der verhältnismäßig langsam verlaufenden Umlagerung dem Maximum des Ketogehaltes entsprechen.

Was wir nicht in dem Maße erwarteten und was für unsere Untersuchungen, obgleich recht interessant, einige Male störend sich erwies, das war die große Neigung des Menthols, die substituierten β-Ketonsäurederivate mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sterisch in die optischen Komponenten zu spalten, in rechts- und links-Säuren. Bei der Beurteilung der Keto-Enolumlagerung kommt dieser Umstand natürlich ganz besonders in Betracht, haben wir es doch in diesen optisch-aktiven Säuren mit ganz bestimmten, mit *Ketoformen* zu tun! Nachdem uns schon zwei vollkommene sterische Spaltungen racemischer Säuren mittelst Mentholveresterung gelungen sind (*α-Phenylhydrozimtsäure*[1]) und *β-Methylhydrozimtsäure*[2])), so sind jetzt noch, allerdings unbeabsichtigt, die *Phenylacetessigsäure*, die *Benzylacetessigsäure*, die *Phenyl-* und die *Styrylbenzoylessigsäure* auf dieselbe Weise sterisch gespalten worden. Bemerkenswert ist, daß hierzu immer ein Phenyl vorhanden sein muß, rein aliphatische Säuren konnten bis jetzt von uns nicht vermittelst Mentholveresterung gespalten werden.

Am interessantesten ist das Verhalten der optisch-aktiven *Phenylacetessigsäure*. Wir erhielten bisher von ihr nur die *rechts*-Form; es ist aber klar, daß dieser Körper nur in der *Keto*form optisch-aktiv sein kann, geht er in die Enolform über, so verliert er seine Asymmetrie:

$$CH_3-CO.\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H.CO_2C_{10}H_{19} \longrightarrow CH_3.C(OH)=\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}.CO_2C_{10}H_{19}$$

Der Ester ist in der Ketoform rechtsdrehend, weil die starke Rechtsdrehung der freien Säure die Links-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1398 (1912).

[2]) Diese Annalen 369, 324 (1909).

Digitized by Google

drehung des Menthols überwiegt. Wird aber aus dem Keton ein Enol, so muß mit der Asymmetrie auch die

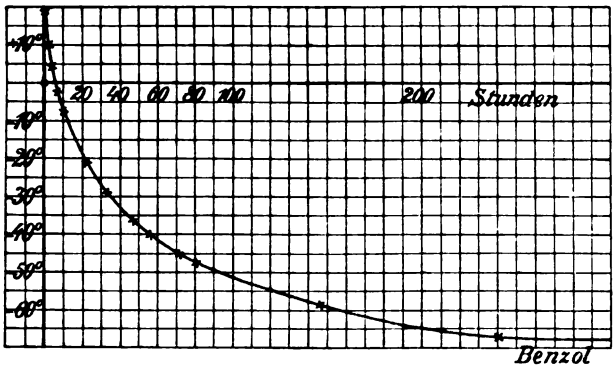


Tabelle III. Phenylacetessigsäurementhylester.

Rechtsdrehung verschwinden und es bleibt nur die Linksdrehung des Menthylesters der freien, inaktiven Säure übrig. Die Tabelle III zeigt, daß diese Umlagerung

Tabelle IV. Phenylacetessigsäurementhylester.

so rasch vor sich geht, daß sie optisch genau verfolgt werden kann. Indessen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit, wie die zweite Kurve zeigt (Tabelle IV), verschieden [1]),

[1]) Damit diese Tabelle nicht zu lang wird, mußte ihr Maßstab kleiner als bei Tabelle III gewählt werden.

Digitized by Google

während das erstemal das Maximum der Linksdrehung (Gleichgewicht mit vorherrschender Enolform) nach 10 Tagen erreicht wurde, war das beim zweiten Male erst nach 65 Tagen der Fall. Zweifellos wirken hier Katalysatoren mit, wahrscheinlich das Alkali des Glases.[1])

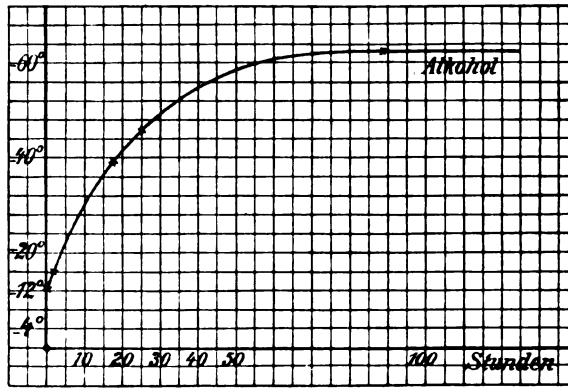


Tabelle V. Phenylbenzoylessigsäurementhylester.

Ganz im Gegensatz dazu steht das Verhalten des *Phenylbenzoylessigsäurmenthylesters*, dessen Rechtsdrehung in Benzollösung vollkommen *konstant* bleibt (sie wurde 125 Stunden lang beobachtet), während die Lösung in Alkohol von Anfang an links dreht, diese Linksdrehung nimmt verhältnismäßig rasch zu und ist nach 4 Tagen konstant geworden (Tabelle V). Hier liegen die Dinge also gerade umgekehrt, Alkohol beschleunigt die Umlagerung zur Enolform, Benzol hält sie zurück.

Beide, die rechts- und die links-Form, konnten rein beim *Styrylbenzoylessigsäureester* erhalten werden[2]), da beide dasselbe Vorzeichen haben, so wurde die halbe Summe der Drehungen als der ungefähre Betrag der Drehung des racemischen Körpers in die Tabelle gesetzt.

---

[1]) Vgl. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1150 (1911).

[2]) Bei dieser Verbindung ist auch cis-trans-Isomerie möglich, doch scheint uns das aus verschiedenen Gründen wenig wahrscheinlich zu sein.

Digitized by Google

Notwendig zur Beurteilung der Tautomerie dieser Verbindungen ist auch die Kenntnis ihres Verhaltens gegenüber *Eisenchlorid* in alkoholischer Lösung. Folgende Ester geben mit diesem Reagens keine (Rot)-Färbung:

Benzyl-, Dibenzyl-, Benzyliden-acetessigsäureester. Methyl- (*Äthyl-* färbt sich langsam), *Phenyl-, Benzyl-, Phenäthyl-, Styryl-, Benzyliden-benzoylessigsäurementhylester.*

Wenn wir unter den Derivaten des *Acetylessigsäureesters* vom *Dibenzyl-* und *Benzalderivat* absehen, welche naturgemäß kein Enolat mehr zu bilden vermögen, so ist das Ausbleiben der $FeCl_3$-Reaktion bei der *Benzylverbindung* ein weiterer Beweis dafür, daß diese stark linksdrehende Substanz den Ester einer optisch-aktiven Säure vorstellt, also eine Ketoform ist (s. unten).

Unter den Estern der *Benzoylessigsäure* fällt zunächst die *Methylverbindung* auf, welche keine Eisenchloridreaktion gibt. Für den *Methylacetessigester* wurde in Benzol eine konstante Drehung gefunden, doch liefert er mit Ferrichlorid — allerdings nicht momentan, sondern im Verlaufe einiger Sekunden — ein schönes Violett. Auf alle Fälle ist die Stabilität der Ketoform bei beiden Körpern eine größere, als bei den unsubstituierten Estern. Auch der *Äthylbenzoylessigsäureester* gibt nur langsam eine Färbung. Das *Phenylderivat* wird auch nach längerem Stehen durch das Reagens in Alkohol nicht gefärbt, es wäre demnach eine stabile Ketoform. Im direkten Gegensatz dazu steht das optische Verhalten, indem dieser Körper in Alkohol von Anfang an links dreht, wenn auch nur schwach, und dann langsam eine konstante, starke Linksdrehung annimmt. Die Enolisierung wird hier also durch Eisenchlorid zurückgehalten. Die analoge *Acetylessigsäureverbindung* ist zweifellos in der Ketoform weniger stabil, sie dreht in Alkohol sogleich viel stärker links, lagert sich rascher zum Enolgleichgewicht um und gibt fast momentan mit Ferrichlorid ein reines Violett.

Digitized by Google

Die Schlüsse, die man aus dem Verhalten dieser β-Ketoester auf die Abhängigkeit des optischen Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution ziehen kann, sind folgende:

Tabelle VI.

	Anfangsdrehung				Schlußdrehung			
	Benzol		Alkohol		Benzol		Alkohol	
	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D
$CH_3.CO.CH_2.CO_2H$ [1]	64,02	153,7	71.39	171,5	65,9	158,2	70,50	169.3
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	63,59	161,6	70.15	178,3	63,59	161,6	70.15	178.3
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	60,26	161,6	—	—	—	—	—	—
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle C_3H_7}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	57,27	161,6	—	—	—	—	—	—
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle C_8H_{17}}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	47,82	168,4	—	—	—	—	—	—
$C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$	53,36	167,3	56,41	170,5	63,97	193,31	56,89	171,9
$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	—	—	57,73	182,5	—	—	57,73	182,2
$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	54,27	179,2	55,74	184,0	—	—	—	—
$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle C_3H_7}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	52,35	180,2	—	—	—	—	—	—

Die Einführung eines *Alkyls* in einen solchen Ester ist von sehr geringem, ja kaum bemerkbarem Einflusse auf das optische Drehungsvermögen, auf das spezifische sowohl als auf das molekulare (Tabelle VI). Die erste Einführung einer solchen Gruppe erhöht in einem Falle das molekulare Drehungsvermögen um ein geringes, dann aber ist die Größe der Alkylgruppe ohne Einfluß, erst beim Octylderivate finden wir eine kleine Steigerung. Die verhältnismäßig große Indifferenz der Alkyle in ihrer

[1] Der Einfachheit halber geben wir immer die Formel der freien Säure.

Digitized by Google

Wirkung auf das optische Drehungsvermögen offenbart sich hier sehr deutlich.[1])

Einführung von Phenyl.

Tabelle VII.

	Schlußdrehungen in Alkohol	
	$[\alpha]_D$	M_D
$CH_3.CO.CH_2.CO_2H$	70,50	169,3
$CH_3.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ C_6H_5	67,15	212,3
$C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$	56,89	171,9
$C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ C_6H_5	62,60	236,7

Wie man aus Tabelle VII sieht, ist die Einführung des Phenyls an Stelle von Wasserstoff von geringem Einflusse auf die spezifische Drehung, immerhin ist sie beim Benzoylessigester größer als beim Acetylderivate. Bedeutend ist nur die Zunahme der molekularen Drehung, darüber weiteres siehe unten.

Ersatz von Methyl durch Phenyl.

Tabelle VIII.

	in Benzol		Schlußdrehungen in Alkohol	
	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D
$CH_3.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ CH_3	63,59	161,6	70,15	178,3
$CH_3.CO.\underset{\cdot}{C}H\ CO_2H$ C_6H_5	67,55	213,6	67,15	212,3
$C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ CH_3	—	—	57,73	182,5
$C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ C_6H_5	—	—	62,60	236,7

[1]) Vgl. diese Annalen **369**, 361 (1908).

Digitized by Google

Stufenweiser Umtausch von Methyl gegen Phenyl.

Tabelle IX.

	Schlußdrehungen in Alkohol	
	$[\alpha]_D$	M_D
$CH_3.CO.CH_2.CO_2H$	70,50	169,3
$C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$	56,89	171,9
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	70,15	178,3
$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	57,73	182,5
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	67,15	212,3
$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	62,60	236,7

Aus den beiden Tabellen VIII und IX ergibt sich, daß der Vertausch eines Methyls gegen Phenyl für das *spezifische* Drehungsvermögen von nicht unbedeutendem Einflusse ist. Nur in einem einzigen Falle zwar wird jenes dadurch etwas verstärkt (Übergang vom *Methyl-* zum *Phenylbenzoylessigester*), sonst beobachtet man immer eine Abnahme. Man bemerkt ferner, daß der Ersatz eines Methyls in der γ-Stellung ausnahmslos einen stärkeren Einfluß auf das spezifische Drehungsvermögen ausübt, als wenn ein α-ständiges Methyl durch Phenyl ersetzt wird. Es finden sich hier wieder Verhältnisse, wie sie schon in einer früheren Abhandlung[1]) (mit Busolt) dargestellt wurden.

Es ist früher der Satz aufgestellt worden: „Eine Häufung von stark (negativen) ungesättigten Resten bewirkt einen starken Rückgang des Drehungsvermögens", und: „Ersatz von Methyl durch Phenyl setzt im allgemeinen die optische Drehung beträchtlich herab." Dies zeigt sich besonders in der Tabelle IV S. 362 in jener früheren Abhandlung, welche noch durch die Gruppe der

[1]) Diese Annalen 369, 364—367 (1909).

Digitized by Google

Menthylester der *Angelicasäure*, *α-Methyl-* und *α-Phenylzimtsäure* ergänzt werden möge.[1]) Beinahe wörtlich können diese Sätze wieder auf die vorliegenden Tabellen VIII und IX angewendet werden, soweit wenigstens die spezifische Drehung in Betracht kommt. Mit der molekularen verhält es sich anders, sie nimmt in jedem Falle zu, berücksichtigt man in erster Linie die molekulare Drehung, so werden die Verhältnisse häufig kompliziert und unübersichtlich.

Es ist klar, daß uns das molekulare Drehungsvermögen sehr wertvolle Aufschlüsse zu geben vermag, wenn wir streng homologe Reihen untersuchen.[2]) Wenn

[1]) In einer soeben erschienenen interessanten und lehrreichen Arbeit untersucht Tschugaeff [Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2795 (1912)] die anormale Rotationsdispersion des *Triphenylessigsäurementhylesters*, sowie dessen sehr kleine Drehung. Auch in unserem Laboratorium hat Hr. Ahner diesen Ester dargestellt und seine minimale Rotation beobachtet, im Gegensatz zu dem ganz normal drehenden *Trimethylessigsäurementhylester*. Darüber wird später im Zusammensang mit anderen Untersuchungen berichtet werden. Nach Tschugaeff könnte das optisch anormale Verhalten des Triphenylessigsäurementhylesters zusammenhängen mit einer selektiven Absorption im ultravioletten Spektralgebiete, das wäre dann identisch mit dem, was von uns als: „Häufung ungesättigter Reste" bezeichnet worden ist. Doch bedarf das noch weiterer Bestätigung. Man wird mit Tschugaeff einverstanden sein können, daß für die Erklärung des kleinen Drehwertes dieses Esters das Vorhandensein von drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Menthol herangezogen wird, indem die drei Partialdrehungen in ungleicher Weise beeinflußt werden, es ist wohl möglich, daß bei Substanzen mit nur einem asymmetrischen Komplexe manche Verhältnisse klarer erscheinen werden (vgl. die folgende Abhandlung). Immerhin beweist das alles aufs Neue, daß eine Häufung von Phenylresten einen sehr starken optischen Einfluß ausüben kann.

[2]) Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 360 (1898). Vgl. auch die klassischen Arbeiten von Ph. A. Guye. Guye sah die Unzulänglichkeit der Molekularrotation ein und versuchte sie durch die *déviation moléculaire* $\partial = \alpha \sqrt[3]{\frac{M}{d}}$ zu ersetzen, sie hat sich aber (freundl. Privatmitteilung von Prof. Guye) in der Praxis nicht bewährt. Vgl. Compt. rend. **116**, 1454 (1893).

Digitized by Google

wir aber ein gesättigtes, optisch fast indifferentes Alkyl durch die Gruppe Phenyl (oder etwa Nitro) ersetzen, so dürften die Dinge doch anders liegen. Wenn wir, um gewissermaßen das Molekulargewicht auszuschalten, die spezifische Drehung mit dem Molekulargewicht multiplizieren, so legen wir dem letzteren eine zu große Bedeutung bei. Denn außer durch das Molekulargewicht wird das asymmetrische Atom stark beeinflußt durch die chemische Natur der in Frage kommenden Gruppe. Im Gegensatz zum indifferenten Alkyl oder Wasserstoff haben wir in der Phenyl-(oder Nitro-)gruppe Komplexe von einem ganz anderen Sättigungszustande, es sind ungesättigte Reste mit einer Menge von Restvalenzen. Ferner kommt auch noch ihr viel größeres Volum in Betracht. Das alles kommt, wenn wir nur das *molekulare Drehungsvermögen* berücksichtigen, gar nicht zur Geltung, wie das obige Tabellen klar zeigen, in welchen die feinen konstitutiven Änderungen zwar durch bedeutende Verschiedenheiten der *spezifischen Drehung* wiedergegeben werden, während die *molekulare* Drehung immer zunimmt, oft, im Gegensatz zu jener, in nur sehr geringem Maße, in vielen Fällen wird sie uns deshalb auf unsere Fragen keine Antwort geben können.

In der Reihe der *Acetylessigsäurederivate* fällt sofort die enorme spezifische und molekulare Drehung der *Benzylverbindung* auf ($[\alpha]_D = -106{,}97^0$), wir haben hier den am stärksten drehenden Menthylester unter den bis jetzt dargestellten Ketosäurederivaten. Zur Erklärung könnte man versucht sein, die Analogie mit dem *α-Benzylzimtsäurementhylester* von Häussler heranzuziehen (siehe unten) und die ungewöhnlich hohe Drehung auf ähnliche Verhältnisse zurückführen. Dieser Auffassung stehen aber große Bedenken gegenüber, denn es liegt hier zweifellos ein Fall von sterischer, durch Mentholveresterung bedingter Spaltung vor, man hat es hier mit der Kombination einer stark linksdrehenden, optisch-aktiven Säure mit dem links-Menthol zu tun, dafür spricht

Digitized by Google

Einführung der Phenalkylgruppen.

Tabelle X.

	$[\alpha]_D$	M_D	in Benzol
$CH_3.CO.CH_2.CO_2H$	64,02°	153,7°	
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H.CO_2H$	67,55	213,6	
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle CH_2C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H.CO_2H$	106,97	353,2	
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle CH_2.CH_2.C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H.CO_2H$	51,64	177,7	
$CH_3.CO.\underset{\displaystyle CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H.CO_2H$	45,44	162,8	
$CH_3.CO.C(CO_2H)(C_6H_5.CH_2)CH_2.C_6H_5$	25,28	106,2	
$C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$	55,36	167,3	
$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H.CO_2H$	62,60	236,7	Schlußdrehung in Alkohol
$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CH_2.C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H.CO_2H$	60,83	238,4	
$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CH_2.CH_2.C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H.CO_2H$	56,70	230,3	
$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H.CO_2H$	43,97	184,8	

auch die Eisenchloridreaktion. Die homologe Reihe der Acetessigsäurephenalkylderivate ist durch diese Spaltung gestört worden. Dagegen findet man in der Reihe *Phenyl-* bis *Phenäthylbenzoylessigsäureester* eine gute Übereinstimmung, besonders der molekularen Drehung. Man hat es hier mit einer richtigen Homologie zu tun, hier ist deshalb auch die molekulare Drehung zu benützen, eine sterische Spaltung fand offenbar nicht statt. Erst in dem *Phenylpropylderivate* geht die Drehung stark zurück, es ist indessen möglich, daß dieser Körper nicht ganz rein erhalten wurde.

Bemerkenswert ist, daß die Einführung von zwei

Digitized by Google

Benzylgruppen in den Acetessigsäureester das Drehungsvermögen stark herabdrückt (*Dibenzylderivat*). Ob hier Hebelwirkungen oder der Einfluß der Häufung ungesättigter Gruppen anzunehmen ist, bedarf noch weiterer Klärung.[1])

Benzylidenderivate.

Die sehr hohe Drehung der *Benzylidenbenzoylessigsäure* von $[\alpha]_D = -77{,}43^0$, welche siebenmal größer ist, als die Drehung der analogen Acetessigsäureverbindung: $[\alpha]_D = -11{,}18^0$, ist recht auffallend. Es scheint uns, daß dieser Fall direkt verglichen werden kann mit dem des *α-Benzylzimtsäurementhylesters* von Häussler,

$$C_6H_5.CH{:}\overset{\displaystyle CH_2.C_6H_5}{\overset{|}{C}}.CO_2H$$

Die optische Drehung dieses Körpers von $[\alpha]_D = -144{,}86^0$ und $M_D = -546{,}2^0$ ist die *größte*, die bis jetzt bei einem *Menthylester* gefunden worden ist. Die stärkste Drehung eines Fettsäurementhylesters wurde beim *Methacrylsäureester* beobachtet[2]) mit $[\alpha]_D = -91{,}76^0$, die einer aromatischen Säure beim *sauren Phthalsäureester*[3]) mit $[\alpha]_D = -105{,}55^0$. Man hat sich zunächst zu fragen, ob die doppelte Bindung schuld sei an dieser hohen Drehung, denn wird diese durch Hydrierung aufgehoben, so haben wir in der *Dibenzylessigsäure* eine ganz schwach drehende Säure. Die Wirkung der Gruppe $C_6H_5.CH{:}$ kennt man von den Zimtsäuren her genau,

$$C_6H_5.CH{:}\overset{\displaystyle CH_2.C_6H_5}{\overset{|}{C}}.CO_2H \qquad [\alpha]_D = -144{,}86^0$$

$$C_6H_5.CH_2.\overset{\displaystyle CH_2.C_6H_5}{\overset{|}{C}}H.CO_2H \qquad [\alpha]_D = -24{,}41^0$$

Dibenzylessigsäure

die anormale Drehung kann durch sie allein nicht verursacht sein, sondern in erster Linie durch die *Benzyl*gruppe, allerdings in Kombination mit der Gruppierung

[1]) Diese Arbeiten sind im Gange.

[2]) Diese Annalen 369, 337 (1909).

[3]) Arth, Ann. chim. 7, 487.

Digitized by Google

C_6H_5CH:, denn auch der Rest $C_6H_5.CH_2$. bedingt für sich keine solche Anomalie, sonst müßten wir eine solche z. B. bei den Hydrozimtsäuren finden. Auch der Menthylester der *γ-Phenylbuttersäure*, der zum Vergleiche herangezogen werden kann, zeigt durchaus normale Drehung:

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$	$CH_2.CH_2.CO_2H$ $CH_2.C_6H_5$
$[\alpha]_D = 58{,}48°$, $M_D = 168{,}4$	$[\alpha]_D = 57{,}00°$, $M_D = 171{,}9$
Hydrozimtsäure	γ-Phenylbuttersäure

Nach dem interessanten Befunde von Wolfsleben geht die hohe Drehung der *α-Benzylzimtsäure* bedeutend zurück, sowie eine neue Gruppe CH_2 eingeschoben wird, denn der Menthylester der *Benzylidenphenylbuttersäure*: $[\alpha]_D = -23{,}00°$, zeigt wieder eine kleine Drehung, ja sie ist sogar kleiner als die der entsprechenden gesättigten Säure: der *Benzylphenäthylessigsäure* (Wolfsleben). Die beiden letztgenannten Säuren verhalten sich ganz normal, denn schon bei den Zimtsäuren wurde mehrfach gefunden, daß die gesättigte hydrierte Form eine größere Drehung besitzt als die ungesättigte:

Tabelle XI.

	$[\alpha]_D$	M_D		$[\alpha]_D$	M_D
$C_6H_5.CH:C.CO_2H$ $CH_2.C_6H_5$ α-Benzylzimtsäure	144,86°	546,2°	$C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H$ $CH_2.C_6H_5$ Dibenzylessigsäure	24,41°	92,5°
$C_6H_5CH:C.CO_2H$ $CH_2.CH_2.C_6H_5$ Benzylidenphenylbuttersäure	23,00	89,70	$C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H$ $CH_2.CH_2.C_6H_5$ α-Benzylphenylbuttersäure	36,69	143,8
$C_6H_5.CH\ C.CO_2H$ C_6H_5 α-Phenylzimtsäure	53,44	193,4			

Während in der *α-Benzylidenphenylbuttersäure* die Reste Phenyl und Menthyl zueinander in der Stellung 1:6, in der ebenfalls normaldrehenden α-Phenylzimtsäure 1:4

Digitized by Google

stehen, befinden sie sich in der *α-Benzylzimtsäure* in der Stellung 1:5, hier kommt die einflußreiche, einen großen Raum einnehmende Phenylgruppe nach der Spannungstheorie in die nächste Nähe des optisch aktiven Komplexes, ja es kann sogar eine Kollision der beiden stattfinden. Dies ist direkt vergleichbar mit der großen Steigerung, welche das Drehungsvermögen beim Ringschluß offener Ketten erleidet (Anhydride, Imide, Lactone usw.).[1]) Allerdings ist hierzu noch, wie oben betont, die ungesättigte Bindung der *Benzalgruppe* nötig, in welcher Weise diese wirkt, ist vorläufig noch schwierig zu beurteilen, da man sich kein sterisches Modell davon machen kann. Man nimmt jetzt mit Bethmann[2]) allgemein an, daß die große Neigung der alkylierten Bernsteinsäuren, in Anhydride überzugehen, dahin zu erklären ist, daß die in trans-Stellung befindlichen Carboxyle immer mehr in die cis-Stellung gedrängt werden. Ebenso könnte in unserem Falle die Gruppe $C_6H_5.CH:$ wirken, indem sie den Phenylrest in die Einflußsphäre des optisch aktiven Komplexes drängt.

Die gleiche Erklärung haben wir auch für die Erscheinung, daß von den beiden *Benzalverbindungen* der *β*-Ketonsäureester das Benzoylderivat eine bedeutend größere Drehung zeigt.

$C_6H_5.CH:\underset{\displaystyle CO.CH_3}{\overset{\displaystyle \vert}{C}}.CO_2H$	$C_6H_5.CH:\underset{\displaystyle CO.C_6H_5}{\overset{\displaystyle \vert}{C}}.CO_2H$
$[\alpha]_D = -11{,}18°$, $M_D = -36{,}7°$	$[\alpha]_D = -77{,}43°$, $M_D = -302{,}2°$

Der Ersatz von Methyl durch Phenyl kann selbstverständlich nicht die Ursache dieser Anomalie sein, denn Benzoylessigsäurementhylester hat ja eine geringere spezifische Drehung als das Acetylderivat. Dafür befindet sich aber das Phenyl in der Stellung 1:5 zum Menthol und beeinflußt dieses, unter der Wirkung der $C_6H_5CH:$-Gruppe, in der oben besprochenen Weise.

[1]) Vgl. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 137.
[2]) Bethmann, Zeitschr. phys. Chem. 5, 410 (1890).

Digitized by Google

Einführung einer ungesättigten Seitenkette.

Tabelle XII.

	$[\alpha]_D$	M_D
$CH_3.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ $\quad\quad\quad\quad\underset{\cdot}{C}H_2.CH{:}CH_2$	58,27°	163,3°
$CH_3.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ $\quad\quad\quad\quad\underset{\cdot}{C}H_2.CH_2.CH_3$	57,27	161,6
$CH_3.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ $\quad\quad\quad\quad\underset{\cdot}{C}H_2.CH{:}CH.C_6H_5$	41,31	147,2
$CH_3.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ $\quad\quad\quad\quad\underset{\cdot}{C}H_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$	45,44	162,8
$C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ $\quad\quad\quad\quad\underset{\cdot}{C}H_2.CH{:}CH_2$	51,40	175,9
$C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ $\quad\quad\quad\quad\underset{\cdot}{C}H_2.CH_2.CH_3$	52,35	180,2
$C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ $\quad\quad\quad\quad\underset{\cdot}{C}H_2.CH{:}CH.C_6H_5$	etwa 56?	—
$C_6H_5.CO.\underset{\cdot}{C}H.CO_2H$ $\quad\quad\quad\quad\underset{\cdot}{C}H_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$	43,97	184,8

Die Einführung von *Allyl* oder *Phenallyl* in die β-Ketonsäureester ist optisch von sehr geringem Einflusse, die Drehungen sind sogar kleiner als die der einfachen Alkylverbindungen (vgl. Tabelle XII). Auch die entsprechenden gesättigten Ester drehen kaum anders. Die Lückenbindung übt eben, wie schon mehrfach gezeigt[1]), in der γ,δ-Stellung zum Carboxyl keinen die Drehung verstärkenden Einfluß mehr auf das asymmetrische Kohlenstoffatom aus, ja von dieser Stellung an kann die Wirkung sogar eine negative, Drehung vermindernde sein. Eine neue Bestätigung eines früher ausgesprochenen Satzes!

[1]) Rupe, diese Annalen **372**, 165 (1903); **369**, 366 (1909); **373**, 127 (1910). Hilditch, Journ. chem. Soc. **95**, 1570 (1909).

Digitized by Google

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

[V. Abhandlung.]

(Eingelaufen 22. November 1912.)

Einige Ester des d-Carvoxims.

Von *G. Wolfsleben.*

Diese Verbindungen wurden ganz allgemein nach folgendem Verfahren dargestellt: Zu der Lösung des Carvoxims in trocknem Benzol, die mit 2 Molgew. reinem Pyridin vermischt worden war, ließ man 1 Molgew. Säurechlorid, gelöst in Benzol langsam, wenn nötig unter Kühlung, hinzufließen; die Reaktion ist oft sehr heftig. Man erwärmte dann noch 15—20 Minuten auf kochendem Wasserbade am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr und ließ einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Stets wandte man einen Überschuß des Säurechlorides an, um wenn irgend möglich kein unverändertes Carvoxim mehr anzutreffen; wenn es nicht möglich war, die neuen Carvoximester durch Umkrystallisieren zu reinigen, so mußte der Überschuß ein beträchtlicher sein. Unangegriffenes Oxim ist unter Umständen schwer zu entfernen, unveränderte Säure dagegen leicht. Nunmehr goß man in Wasser, schüttelte zunächst zur Entfernung von unverändertem Pyridin mit verdünnter Salzsäure durch, nahm dann in Äther auf und schüttelte die Äther-Benzolschicht zuerst mit Wasser durch, dann, zur Entfernung von Säure, mehrmals mit Sodalösung. Getrocknet wurde über geglühtem Magnesiumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels krystallisierten

Digitized by Google

die Oximderivate gewöhnlich bald aus, sie wurden durch Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus reinem oder verdünntem Alkohol gereinigt. Durch Destillation unter vermindertem Drucke konnte bisher bloß das Acetylderivat gereinigt werden, alle anderen von uns dargestellten Ester ließen sich nicht destillieren, sie zersetzten sich auch im Vakuum der Quecksilberluftpumpe.

Bemerkt sei ferner noch, daß es uns nicht gelang, das *Formylderivat* zu erhalten. Es wurden mehrere Versuche mit Ameisensäure von verschiedener Stärke angestellt, unter verschiedenen Bedingungen, entweder war keine Einwirkung zu bemerken, oder es trat tiefgreifende Zersetzung ein.

Acetylcarvoxim,

$CH_3.CO_2.NC_{10}H_{14}$.

Der Acetylester ist zuerst von Goldschmidt und Zürrer[1]) dargestellt und als gelbes Öl beschrieben worden. Später wurde er in unserem Laboratorium von Emmerich[2]) und wieder von Busolt[3]) untersucht. Der Körper bildet, auf die oben beschriebene Weise gewonnen, feine, weiße, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 63—64°. Er siedet unter 17 mm Druck bei 158 bis 161°. Ziemlich schwer löslich in Gasolin, unlöslich in Wasser.

0,1962 g gaben 0,4982 CO_2 und 0,1494 H_2O.
0,1896 g „ 11,5 ccm Stickgas bei 18° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{17}O_2N$	Gef.
C	69,50	69,25
H	8,21	8,46
N	6,76	6,85

0,3330 g in 12,80 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,655°.

---

[1]) Goldschmidt und Zürrer, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2072 (1884).

[2]) Emmerich, Dissert. Basel 1908.

[3]) Busolt, Dissert. Basel 1909.

Digitized by Google

Ber. für $C_{12}H_{17}O_2N$	Gef.
205	207

Polarisation: p = 10,03, d_4^{20} = 0,8925, α_D^{20} = + 3,85°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 43,02, $[M]_D$ = 89,05.

Crotonylcarvoxim,

$CH_3.CH{=}CH.CO.ONC_{10}H_{14}$.

Da dieser Ester nicht fest wurde, so nahm man bei seiner Darstellung einen großen Überschuß von Crotonylchlorid. Die Reaktion ist sehr heftig, so daß 15,8 g Carvoxim und 13 g Crotonylchlorid je in 225 ccm trocknem Äther gelöst werden mußten, ferner wurde gut mit Eis gekühlt. Erwärmt wurde nicht. Der Ester wurde als schwach gelbliches, ziemlich dünnflüssiges Öl erhalten, er wurde vor der Analyse und Polarisation $^1/_2$ Stunde im Vakuum auf 100° erwärmt, um Äther und Feuchtigkeit ganz zu entfernen. Wie die Analyse zeigt, ist der Körper annähernd rein, wenn auch wohl nicht vollkommen.

0,1372 g gaben 0,3609 CO_2 und 0,1032 H_2O.
0,1747 g „ 0,4604 CO_2 „ 0,1289 H_2O.
0,2112 g „ 11,7 ccm Stickgas bei 24° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{19}O_2N$	Gef.	
C	72,10	71,75	71,86
H	8,21	8,35	8,15
N	6,02	6,02	

Polarisation: p = 10,00, d_4^{20} = 0,8905, α_D^{20} = + 2,98°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 33,46°, $[M]_D$ = 77,96.

Benzoylcarvoxim,

$C_6H_5.CO.ON.C_{10}H_{14}$.

Benzoylcarvoxim wurde schon von Goldschmidt und Zürrer[1]), ferner von Wallach[2]) und von Busolt dargestellt. Wir untersuchten ein nach unserer Methode erhaltenes, in prachtvollen großen Prismen krystallisierendes Präparat vom Schmelzp. 97—98°.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 402 (1894).
[2]) O. Wallach, diese Annalen **225**, 149 (1884).

Digitized by Google

Polarisation: p = 9,88, $d_4^{20} = 0{,}8933$, $\alpha_D^{20} = +1{,}02°$, $[\alpha]_D^{20} = +11{,}56$, $[M]_D^{20} = 31{,}09$.

Ein $2^1/_2$ Jahre altes Präparat zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol genau dieselbe spez. Drehung.

Phenacetylcarvoxim,

$C_6H_5.CH_2.CO.ONC_{10}H_{14}$.

Es wurde unter 12 mm Druck bei 94—95° destillierendes, farbloses Phenacetylchlorid benutzt. Die Reaktion ist auch hier so heftig, daß 16 g Säurechlorid, in 225 ccm trocknem Äther gelöst, unter guter Eiskühlung zu dem ebenfalls in 225 ccm Äther gelösten Gemisch von 14 g Carvoxim und 16 g Pyridin langsam zugegeben wurden. Der Ester (schon von Goldschmidt und Zürrer beschrieben) bildet ein schwachgelbes Öl. Nach der Analyse ist er annähernd, wenn auch wohl nicht vollkommen, rein.

0,1562 g gaben 0,4352 CO_2 und 0,1057 H_2O.
0,1485 g „ 0,4137 CO_2 „ 0,1011 H_2O.
0,1814 g „ 8,7 ccm Stickgas bei 24° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{21}O_2N$	Gef.	
C	76,32	75,98	75,96
H	7,42	7,51	7,56
N	4,94	5,22	

Polarisation: p = 10,05, $d_4^{20} = 0{,}8945$, $\alpha_D^{20} = +2{,}47°$, $[\alpha]_D^{20} = +27{,}47°$, $[M]_D^{20} = 77{,}74$.

Diphenacetylcarvoxim,

$(C_6H_5)_2CH.CO.ONC_{10}H_{14}$.

Das Chlorid der Diphenylessigsäure wurde vermittelst Thionylchlorid erhalten. In der Kälte erstarrt es zu einer weißen Krystallmasse. Der rohe Ester bildet ein zähes Öl, das nach einiger Zeit fest wird. Aus Alkohol umkrystallisiert (der Körper zeichnet sich durch großes Krystallisationsvermögen aus), bildet er schöne große Krystalle vom Schmelzp. 65—66°.

Digitized by Google

0,4123 g gaben 15,25 ccm Stickgas bei 28° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{25}O_2N$	Gef.
N	3,90	3,95

Polarisation: p = 9,90, d_4^{20} = 0,8963, α_D^{20} = + 1,58°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 17,63°, $[M]_D^{20}$ = 63,29.

Cinnamylcarvoxim,

$C_6H_5.CH{=}CH.CO.ONC_{10}H_{14}$.

Der Zimtsäureester des Carvoxims krystallisiert aus Alkohol in schönen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 79°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther und in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,3159 g gaben 14,0 ccm Stickgas bei 23° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{21}O_2N$	Gef.
N	4,75	4,88

Polarisation: p = 10,59, d_4^{20} = 0,8930, α_D^{20} = + 1,46°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 15,44°, $[M]_D^{20}$ = 45,54.

Ein $2^1/_2$ Jahre altes Präparat gab bei der Polarisation folgende Zahlen:

p = 9,94, d_4^{20} = 0,8922, α_D^{20} = + 1,37°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 15,43°.

Hydrocinnamylcarvoxim,

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.ON.C_{10}H_{14}$.

Das Carvoximderivat der Hydrozimtsäure ist ein klares, kaum gelblich gefärbtes Öl. Zur Analyse und Polarisation wurde etwa $1^1/_2$ Stunden im Vakuum auf dem Wasserbade erwärmt.

0,1601 g gaben 0,4495 CO_2 und 0,1136 H_2O.
0,1109 g „ 4,6 ccm Stickgas bei 23° und 747 mm Druck.
0,4620 g „ 19,9 ccm „ „ 23,5° „ 745 mm „

	Ber. für $C_{19}H_{23}O_2N$	Gef.	
C	76,76	76,57	
H	7,74	7,88	
N	4,71	4,57	4,71

Polarisation: p = 10,00, d_4^{20} = 0,8920, α_D^{20} = + 2,34°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 26,23°, $[M]_D$ = 77,90.

Digitized by Google

α-Phenylcinnamylcarvoxim,

$$C_6H_5.CH{=}C(C_6H_5).CO.ONC_{10}H_{14}$$

Der Ester der α-Phenylzimtsäure krystallisiert aus Alkohol in wasserhellen, zusammengebackenen Stäbchen von rechteckigem Querschnitt, welche bei 139—140° schmelzen. Er ist leicht in Äther und in Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, weniger leicht löslich in kaltem Alkohol und in Gasolin, sehr schwer in Wasser.

0,4483 g gaben 16,1 ccm Stickgas bei 21° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{25}O_2N$	Gef.
N	3,77	3,97

Polarisation: p = 10,03, $d_4^{21°} = 0{,}8953$, $\alpha_D^{21°} = +3{,}33°$, $[\alpha]_D^{21°} = +37{,}06°$, $[M]_{20} = 137{,}49$.

α-Phenylhydrocinnamylcarvoxim,

$$C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CO.ONC_{10}H_{14}$$

Der wie üblich gewonnene Ester ist zuerst ein gelbliches Öl, das beim Reiben bald krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol erhält man die Verbindung in schönen, weißen, glänzenden, zu Sternen vereinigten feinen Nadeln vom Schmelzp. 119—120°.

0,3503 g gaben 12,6 ccm Stickgas bei 24° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{27}O_2N$	Gef.
N	3,75	3,91

Polarisation: p = 9,99, $d_4^{21°} = 0{,}8946$, $\alpha_D^{21°} = +1{,}12°$, $[\alpha]_D^{21°} = +12{,}52°$, $[M]_D = 46{,}69$.

β-Phenylcinnamylcarvoxim,

$$C_6H_5.C(C_6H_5){=}CH.CO.ONC_{10}H_{14}$$

Für die Darstellung der β-Phenylzimtsäure ist seinerzeit von Busolt in unserem Laboratorium ein bequemes Verfahren ausgearbeitet worden. Aus Benzophenon und Bromessigsäureester erhielt man mit Zink den Oxydiphenylpropionsäureester, er wurde verseift und die

Digitized by Google

freie Säure mit Essigsäureanhydrid gekocht, wobei sie Wasser verlor und in die gesuchte Diphenylacrylsäure überging.

Bei dem Versuche, diese Säure wieder darzustellen, versagte diese Wasserabspaltung fast vollständig[1]), die Methode wurde mehrfach variiert, man nahm auch Ameisensäure an Stelle von Essigsäureanhydrid, die gewünschte Säure jedoch entstand nur in Spuren, sonst trat Zersetzung ein unter Bildung von Benzophenon. Indessen gelangte man zum Ziele, als die Wasserabspaltung schon mit dem Oxyester vorgenommen wurde.

10 g des Oxyesters werden mit der dreifachen Menge technischer (85 prozentiger) Ameisensäure unter Rückfluß $1^1/_2$ Stunden auf 145—150° erwärmt. Nach dem Erkalten macht man mit Soda alkalisch und zieht den Ester mit Äther aus. Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure eine nicht unbeträchtliche Menge Diphenylacrylsäure aus, sie verdankt ihre Entstehung der verseifenden Wirkung der Ameisensäure. Der Äther wird abdestilliert und der zurückbleibende Ester zur Verseifung $1^1/_2$—2 Stunden mit der fünffachen Menge 12prozentiger wäßriger Natronlauge gekocht. Man neutralisiert mit Salzsäure, entfernt mit Äther die Schmieren und fällt die Diphenylacrylsäure durch Übersättigen mit Salzsäure aus. Dieses umgeänderte Verfahren führt ganz sicher zum Ziele.

Das Chlorid der Säure ließ sich in reiner Form so erhalten, daß man sie fein gepulvert mit viel niedrig siedendem Petroläther und einem Überschuß von Thionylchlorid (6 g Säure, 100 ccm Petroläther, 16 g Thionylchlorid) unter Rückfluß $1^1/_2$—2 Stunden erwärmte. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels und des Thionylchlorides im Vakuum bei gelinder Wärme blieb das Chlorid der Säure als fast farbloses Öl zurück.

[1]) Busolt benützte wahrscheinlich sehr unreines, viel Essigsäure enthaltendes Essigsäureanhydrid.

Digitized by Google

Der Carvoximester bildet (aus Alkohol) prächtige, würfelartige, durchsichtige Krystalle, die bei 74—75° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,4250 g gaben 15,7 ccm Stickgas bei 27° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{25}O_2N$	Gef.
N	3,77	3,98

Polarisation: p = 10,08, d_4^{20} = 0,8952, α_D^{20} = + 2,38°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 26,37°, $[M]_D$ = + 97,83°.

β-Phenylhydrocinnamylcarvoxim,

$$C_6H_5.CH.CH_2.CO.ONC_{10}H_{14}$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad C_6H_5$$

Das Diphenylpropionsäurecarvoxim bildet aus Alkohol krystallisiert kleine glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 89—90°. Etwas leichter löslich in Alkohol als der Diphenylacrylsäureester.

0,2856 g gaben 9,95 ccm Stickgas bei 26° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{27}O_2N$	Gef.
N	3,75	3,76

Polarisation: p = 9,73, d_4^{20} = 0,8945, α_D^{20} = + 1,75°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 20,09°, $[M]_D^{20}$ = 74,93.

α-Methylcinnamylcarvoxim,

$$C_6H_5.CH:C.CO.ON.C_{10}H_{14}$$
$$\quad\quad\quad|$$
$$\quad\quad\quad CH_3$$

α-Methylzimtsäure stellten wir nach den Angaben von Posner[1]) dar. Wir fanden für den Äthylester den Siedep. 142—143° unter 12 mm Druck. Das Chlorid der Säure, mit Phosphortrichlorid erhalten, destillierte unter 11,5 mm Druck bei 131°. In der Kälte erstarrte es und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus trocknem Benzol den Schmelzp. 49—50°.

Das Carvoximderivat kommt beim Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, zu Büscheln vereinigten, seidenglänzenden Nadeln heraus, sie schmelzen bei 68—69°. Löslichkeit wie bei den oben beschriebenen Substanzen

[1]) Posner, Journ. prakt. Chem. 82, 435 (1910).

Digitized by Google

0,3606 g gaben 15,45 ccm Stickgas bei 26,5° u. 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{23}O_2N$	Gef.
N	4,53	4,64

Polarisation: p = 10,04, d_4^{20} = 0,8910, α_D^{20} = + 1,46°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 16,33°, $[M]_D$ = 50,55°.

α-Methylhydrocinnamylcarvoxim,

$C_6H_5.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO.ON.C_{10}H_{14}$

Das Chlorid der α-Methylhydrozimtsäure wurde destilliert. Siedep. 121° unter 17 mm. Das Carvoximderivat ist ein farbloses, wasserhelles Öl. Der Analyse nach dürfte es ganz rein sein.

0,1929 g gaben 0,5472 CO_2 und 0,1360 H_2O.
0,4378 g „ 0,4058 CO_2 „ 0,1074 H_2O.
0,4378 g „ 18,1 ccm Stickgas bei 23° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{25}O_2N$	Gef.	
C	77,17	77,36	77,14
H	8,03	7,83	8,31
N	4,50	4,55	

Polarisation: p = 9,953, d_4^{20} = 0,8887, α_D^{20} = + 2,11°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 23,85°, $[M]_D$ = + 74,17°.

β-Methylcinnamylcarvoxim,

$C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}:CH.CO.ON.C_{10}H_{14}$

β-Methylzimtsäure stellten wir nach dem früher mitgeteilten Verfahren dar. Das Säurechlorid wurde mittelst Thionylchlorid erhalten. Das anfangs ölige Carvoximderivat erstarrt bald und bildet nach dem Umkrystallisieren aus wenig verdünntem Alkohol große weiße Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 78° liegt. Ausgenommen in Wasser, Petroläther und kaltem Alkohol ist der Ester leicht löslich.

0,2547 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 26° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{23}O_2N$	Gef.
N	4,53	4,77

Polarisation: p = 9,94, d_4^{20} = 0,8912, α_D^{20} = + 1,99°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 22,45°, $[M]_D$ = 69,37.

Digitized by Google

β-Methylhydrocinnamylcarvoxim,

$$C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.CO.ON.C_{10}H_{14}$$

Das β-Methylhydrozimtsäurechlorid destilliert unter 13,5—14 mm bei 118°.

Der Ester des Carvoxims ist ein fast farbloses, wasserhelles Öl. Zur Analyse und Polarisation wurde etwa eine Stunde im Vakuum auf dem Wasserbade erwärmt.

0,1946 g gaben 0,5457 CO_2 und 0,1415 H_2O.
0,1783 g „ 0,5028 CO_2 „ 0,1305 H_2O.
0,3172 g „ 14,1 ccm Stickgas bei 27° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{25}O_2N$	Gef.	
C	77,17	76,50	76,91
H	8,03	8,08	8,13
N	4,50	4,67	

Polarisation: p = 9,8812, d_4^{20} = 0,8890, α_D^{20} = + 2,00°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 22,76°, $[M]_D$ = + 70,78°.

Säuren	Carvoximester		Menthylester	
	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D
$CH_3.CO_2H$	43,02°	89,0	73,77°	146,2
$CH_3.CH{:}CH.CO_2H$	33,46	77,9	91,06	204,1
$C_6H_5.CO_2H$	11,56	31,1	90,90	236,5
$C_6H_5.CH_2.CO_2H$	27,47	77,7	67,57	185,1
$C_6H_5.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	1,58	17,36	66,70	226,8
$C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$	15,43	45,5	67,95	220,8
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$	26,23	77,9	58,48	168,4
$C_6H_5.CH{:}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}.CO_2H$	16,36	50,5	62,60	187,9
$C_6H_5.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2H$	23,85	74,17	50,73	158,3
$C_6H_5.C{:}CH.CO_2H$ (CH₃)	22,45	69,3	65,89	197,8
$C_6H_5.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CH_2.CO_2H$ [1]	22,75	70,8	—	—

[1]) Dies Carvoximderivat ist vielleicht nicht ganz rein, der Drehungswert deswegen etwas zu klein.

Digitized by Google

Säuren	Carvoximester		Menthylester	
	$[\alpha]_D$	M_D	$[\alpha]_D$	M_D
$C_6H_5.CH:\overset{\cdot}{C}.CO_2H$ C_6H_5	87,06	137,5	53,44	193,4
$C_6H_5.CH_2.\overset{\cdot}{C}H.CO_2H$ C_6H_5	12,52	46,6	—	—
$C_6H_5.\overset{\cdot}{C}:CH.CO_2H$ C_6H_5	26,45	98,1	37,92	137,4
$C_6H_5.\overset{\cdot}{C}H.CH_2.CO_2H$ C_6H_5	20,09	74,9	61,72	224,8

Theoretisches.

Mit Ausnahme der vier letzten Verbindungen finden wir bei den Carvoximen in dieser Tabelle eine merkwürdige, unerwartete Regelmäßigkeit. In allen Fällen ist das Drehungsvermögen der gesättigten oder der Alkylderivate ein bedeutend höheres als das der entsprechenden ungesättigten oder Phenylderivate. Acetyl dreht stärker als Phenyl, Crotonyl schwächer als Acetyl, und zwar gilt dies für die spezifische und die molekulare Drehung. Wie man aus der Zusammenstellung sieht, verhalten sich die *Menthylester* dieser Säuren anders, hier drehen z. B. Benzoyl- und Crotonylester stärker als die Acetylverbindung. Besonders bemerkenswert ist, daß, im Gegensatz zu ihren Menthylestern, das Carvoximderivat der *Diphenylessigsäure* ein sehr viel kleineres Drehungsvermögen besitzt, als das der Monophenylessigsäure. Wenn die Ansicht von der Wirkung der Häufung ungesättigter Reste richtig ist, so muß diese Erscheinung eintreffen. Schließlich zeigen in der Carvoximreihe die Zimtsäure sowohl als die beiden Methylzimtsäuren durchweg eine kleinere Drehung (spezifische und molekulare Drehung) als ihre gesättigten, die Hydroderivate. Diese Tatsachen könnten neue, gewichtige Beweise bilden für den früher aufgestellten Satz, daß ungesättigte Gruppen das Drehungsvermögen herabsetzen. Daß dies hier bei

Digitized by Google

den Carvoximen klarer und strenger hervortritt, als bei den Menthylestern, läßt sich vielleicht darauf zurückführen, daß im Carvoxim sich nur *ein* asymmetrisches Kohlenstoffatom befindet, im Menthol dagegen deren *drei* vorhanden sind.

Um so merkwürdiger ist es, daß die beiden *Phenylzimtsäuren* ein viel höheres spezifisches und molekulares Drehungsvermögen haben, als ihre Dihydroderivate; hier liegen die Dinge also gerade umgekehrt. α-Phenylzimt- und -hydrozimtsäurementhylester können zum Vergleiche nicht herangezogen werden, da das Drehungsvermögen des letzteren wegen der durch das Menthol bewirkten sterischen Spaltung nicht mit Sicherheit bekannt ist, dagegen zeigt der β-Phenylzimtsäurementhylester eine ganz bedeutend kleinere Drehung als sein Dihydroderivat. Man bemerkt in der Tabelle ferner noch: Vertauscht man in den Carvoximestern der *Methylzimtsäuren* CH_3. durch C_6H_5., so wird das Drehungsvermögen größer, ersetzt man dagegen in den *Methylhydrozimtsäuren* Methyl durch Phenyl, so wird, gerade umgekehrt, die Drehung kleiner.

Es ist in der Tat sehr auffallend, daß, während der Eintritt von Phenyl in die Essigsäure und die Phenylessigsäure die optische Drehung herabsetzt, ebenso der Ersatz von Methyl durch Phenyl in der Essigsäure und der Crotonsäure, der Eintritt der Phenylreste in die Zimtsäure sowohl in der α- als in der β-Stellung die Rotation verstärkt, und zwar am meisten in der α-Stellung, ferner daß die Verhältnisse hier bei den *Menthylestern* gerade umgekehrt liegen. Auch diese Erscheinungen mögen vielleicht auf die verschieden große Anzahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Carvoxim und Menthol zurückzuführen sein. Unsere Absicht ist deshalb, in weit ausholender Weise optisch aktive Verbindungen mit nur einem oder höchstens zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen zur Untersuchung heranzuziehen.

Digitized by Google

Die vorstehend mitgeteilten Studien zeigen, daß wir auf dem Gebiete: Zusammenhang zwischen Konstitution und optischem Drehungsvermögen noch in den ersten Stadien der Erkenntnis uns befinden, und daß hier noch sehr viel zu tun ist. Vergleicht man indessen unsere heutigen Erfahrungen mit dem Wissen, das man vor 10 oder 15 Jahren von diesen Dingen hatte, so wird man gestehen müssen, daß auch hier Fortschritte gemacht wurden.

(Geschlossen am 11. Januar 1913.)

Digitized by Google

Studien über das elementare Zirkonium II;

von *E. Wedekind.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingelaufen am 1. November 1912).

In der ersten Mitteilung[1]) über das elementare Zirkonium habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. S. Judd Lewis über die analytische Untersuchung, sowie über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Zirkoniums berichtet. Es handelte sich dabei z. T. um käufliche Präparate; nur die mit D, E, F und G bezeichneten Proben waren von uns selbst dargestellt bzw. umgeschmolzen. Die Darstellungsmethode des Präparates G, die sich als besonders zweckmäßig erwiesen hat und inzwischen mit Erfolg zur Gewinnung von anderen schwer schmelzbaren Metallen benützt worden ist, war noch nicht mitgeteilt worden, ebenso standen noch Berichte über zahlreiche andere Beobachtungen, insbesondere über das sogenannte amorphe Zirkonium aus. Das vorliegende experimentelle Material habe ich demgemäß in folgende Abschnitte gegliedert:

1. Darstellung des Zirkoniummetalles nach dem Calciumverfahren.
2. Schmelzpunkt des Zirkoniums.
3. Verhalten des Zirkoniums gegen Wasserstoff.
4. Verhalten des Zirkoniums gegen Stickstoff.
5. Das amorphe Zirkonium.
6. Reduktion des Zirkonoxydes mit Magnesium im Wasserstoffstrom.

1. Darstellung des Zirkoniummetalles nach dem Calciumverfahren.

(In Verbindung mit Dr. *Hans Kužel*-Baden bei Wien.)

Die Reduktion des Zirkonoxydes mit Metallen hat bisher bekanntlich sehr wenig befriedigende Resultate

[1]) Vgl. diese Annalen **371**, 366 (1910).

Digitized by Google

gegeben. Mit *Magnesium* erfolgt zwar nach Phipson[1]) und nach Clemens Winkler[2]) heftige Umsetzung, aber Winkler fand später selbst[3]), daß die Reduktion immer unvollkommen bleibt und daß das Produkt als ein Gemenge von Zirkoniumwasserstoff mit unverändertem Oxyd anzusprechen ist. Etwas besser steht es anscheinend mit der Wirkung des Magnesiums auf das Zirkonkaliumfluorid K_2ZrF_6, denn ich konnte bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogenofens ein 94 prozentiges Metall gewinnen[4]); dieses wurde aber nicht weiter untersucht, weil die weiter unten zu beschreibende Methode sich als wesentlich zweckmäßiger erwiesen hat. An sich sollte ferner das *Aluminium*, dessen ausgezeichnete Reduktionswirkungen bekannt sind, zur Darstellung des Metalles aus dem Oxyde geeignet sein. Indessen versagt hier das Goldschmidtsche Verfahren, wie auch bei anderen sehr hochschmelzenden Metallen; zahlreiche Versuche haben mir gezeigt, daß auch bei größeren Mengen die entwickelte Wärme nicht ausreicht, um das Metall zum Sintern bzw. zum Schmelzen zu bringen: das fein verteilte Reduktionsprodukt läßt sich von dem Aluminiumoxyd nicht trennen, ganz abgesehen davon, daß es teilweise sich wieder an der Luft oxydiert hat.[5]) Das Reaktionsprodukt ist zudem aluminiumhaltig, was bei der Verwandtschaft des Zirkoniums zum Aluminium nicht weiter überraschend ist.[6])

[1]) Compt. rend. **61**, 745 (1865).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2664 (1890).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 888 (1890).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 331 (1904).

[5]) Etwas besser sind die Resultate, wenn man nach der Kühneschen Modifikation des Goldschmidt-Verfahrens arbeitet. Vgl. auch L. Weiss, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **65**, 225 (1909); L. Weiss gelang es auch durch Reduktion von Zirkonoxyd-Eisenoxydgemischen Ferrozirkonium darzustellen.

[6]) Bei der Einwirkung von Aluminium auf Zirkonkaliumfluorid entstehen bekanntlich Aluminiumzirkonide $ZrAl_2$ bzw. $ZrAl_3$, das sogenannte krystallisierte Zirkonium des Handels; vgl. Wedekind, Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 331 (1904).

Digitized by Google

Nach diesen Mißerfolgen mit Magnesium und Aluminium lag es nahe die Darstellung des Zirkoniums aus dem jetzt so wohlfeil gewordenen Oxyd mittels *Calcium*metall[1]) zu versuchen. Calcium ist ja schon hin und wieder als Reduktionsmittel verwendet worden. Moissan[2]) erwähnt z. B. die heftige Reaktion zwischen Kieselsäure und Calcium, welche zum Calciumsilicid führen soll; er hat auch schon Versuche mit Uranoxyd und Vanadinsäure angestellt. Ferner hat Beckmann[3]) einige Metalloxyde, wie Bleioxyd und Kupferoxyd mit Calcium zu Metall reduziert. Ob aber dieses Metall auch zur Darstellung von Zirkonium, Titan, Thorium usw. aus ihren schwer reduzierbaren Oxyden geeignet ist, bzw. welche besonderen Versuchsbedingungen Erfolg versprechen, darüber war uns, als wir vor mehreren Jahren mit unseren eigenen Versuchen begannen, nichts bekannt.[4]) Zwei Umstände mögen hier erwähnt werden, welche ein Reduktionsverfahren mit Calcium auch bei den genannten Oxyden aussichtsvoll erscheinen ließen, der hohe Siedepunkt des Metalles, der einen wesentlichen Verlust am Reduktionsmittel bei den zu erwartenden hohen Temperaturen ausschließt[5]), und dann die Tatsache, daß Calcium bei höherer

---

[1]) Die unmittelbare Anregung, mit Calcium zu experimentieren, stammt von Hrn. Dr. Hans Kužel, welcher bereits einige Versuche in dieser Richtung mit anderen Oxyden gemacht hatte. Hr. Dr. Kužel hat auch die weiteren Untersuchungen, über welche zum Teil später zu berichten ist, in jeder Beziehung — besonders durch Gewährung reicher Hilfsmittel — gefördert.

[2]) Compt. rend. **127**, 588 (1899).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 904 (1905).

[4]) Erst nach Beendigung unserer Untersuchung erfuhren wir — gelegentlich eines Patentstreites — von ähnlichen Versuchen, die in der Dissertation von Alfred Burger (Basel 1907) beschrieben, aber sonst nicht publiziert sind; in welcher Weise sich das Burgersche Verfahren von dem unsrigen unterscheidet, soll weiter unten kurz auseinandergesetzt werden.

[5]) Calcium siedet im Vakuum zwischen 900—1000°; es kann also auch in geschlossenen Apparaten, soweit nicht Verunreinigungen mit Calciumhydrid in Frage kommen, kein hoher Druck entstehen.

Digitized by Google

Temperatur (oberhalb 800°) unedler wird, d. h. zu Sauerstoff, Chlor usw. größere Verwandtschaft zeigt, als bei niederen Temperaturen[1]); es war also zu erwarten, daß beim Arbeiten mit größeren Quantitäten durch die auftretende Reaktionswärme[2]) diese Temperatur erreicht, und damit eine zunehmende Reduktionswirkung erreicht wird. Günstig ist auch der Umstand, daß das bei der Reduktion entstehende Calciumoxyd infolge seiner Löslichkeit in Säuren leicht zu entfernen, ein Schmelzen des entstehenden Metalles also nicht erforderlich ist. Andererseits mußte verhindert werden, daß das in feiner Verteilung zu erwartende Metall an der Luft wieder oxydiert wird; das wird am sichersten durch Arbeiten im *Vakuum* erreicht. Schließlich ist für ein Gelingen Voraussetzung, daß das Zirkonium sich mit dem überschüssigen Calcium *nicht* zu einer Legierung vereinigt, aus welcher es nicht unverändert zurückgewonnen werden kann. Das ist nicht der Fall; gerade die Elemente, auf die es ankommt, Zirkonium, Titan, Thorium usw., haben keine Verwandtschaft zum Calcium.

Der Verlauf des Reduktionsprozesses wird natürlich durch eine möglichst innige Mischung der Ausgangsmaterialien günstig beeinflußt. Diese läßt sich aber nur unvollkommen erreichen, da das Calciummetall nicht in Form von Pulver zu beschaffen ist; man muß sich daher mit den feinsten Spänen begnügen, die man durch Sieben größerer Mengen des käuflichen Metalles[3]) erhält. Das Mischen wird zunächst in einer Reibschale und darauf in einer Porzellanmühle vorgenommen; hierbei verkleinert sich auch das Korn des Calciummetalles etwas (was in

---

[1]) Vgl. R. Abegg, Handbuch d. anorgan. Chem. II, 90, und Stockem, Metallurgie I, 24 (1904).

[2]) Die Bildungswärme des Calciumoxydes beträgt +131 Calorien.

[3]) Das von den elektrochemischen Werken in Bitterfeld gelieferte Metall hat ein sehr verschiedenes Aussehen und leider auch einen wechselnden Reinheitsgrad. Eine Zeitlang waren relativ feine Späne zu haben, deren Herstellung indessen technische Schwierig-

Digitized by Google

Abwesenheit von Zirkonoxyd nicht der Fall ist). Die Mühle darf man nicht zu lange rotieren lassen (höchstens einige Stunden), da gelegentlich Entzündungen und spontane Reaktion beim Öffnen des Deckels vorgekommen sind, die bei größeren Mengen gefährlich werden können. Es wird stets mit einem Überschuß an Calcium gearbeitet; zahlreiche Versuche haben aber gezeigt, daß es keinen Zweck hat, wesentlich mehr als die doppelte theoretische Menge Metall anzuwenden.

Das eigentliche Darstellungsverfahren gestaltet sich schließlich folgendermaßen:

Das Gemenge von 50 g reinem Zirkonoxyd und 64 g Calcium wird in ein sorgfältig getrocknetes, einseitig geschlossenes, eisernes Rohr[1]) von 36,5 cm Länge, 6,5 cm lichtem Durchmesser und 5 mm Wandstärke eingebracht, worauf ein eiserner — mit Öse versehener — Schutzdeckel, der zur Schonung der Bleidichtung dient, locker eingesetzt wird, und zwar etwa 10—15 cm unterhalb des

keiten zu bieten scheint; diese sind unreiner als die groben Späne. Der Gehalt an Silicium, der besonders störend ist, ist aber allmählich heruntergegangen, ebenso der Eisengehalt.

Während im Jahre 1910 bezogenes Calcium 0,92—2,36 Proz. unlöslichen Rückstand und 0,72—2,15 Proz. Eisen enthielt, führten Analysen von Proben, die im Januar (I) bzw. Juni (II) dieses Jahres bezogen waren, zu folgenden Resultaten:

I		II		
Ca (frei)	91,8 Proz.	Ca (Gesamt)	95,5	94,92 Proz.
Ca (an Cl gebunden)	0,6 „	Fe	0,26	0,26 „
Fe	0,3 „	Cl	1,34	1,37 „
Cl	1,1 „	Si	0,67	0,64 „
Si	0,6 „	Zusammen	97,77	97,19 Proz.
Zusammen	94,4 Proz.			

Der verbleibende Rest von I besteht aus Calciumoxyd, derjenige von II aus Sauerstoff.

[1]) Dieses Rohr, welches die Form eines großen Reagensglases hat, läßt sich dadurch billig beschaffen, daß man ein Siederohr für Dampfkessel in passender Länge auf der Drehbank abschneiden, an der Schnittfläche polieren und an der Außenwand mit einem Gewinde versehen läßt. Diese Rohre sind sehr widerstandsfähig und leicht zu reinigen.

Digitized by Google

an der Außenwand des Rohres befindlichen Gewindes. Hierauf wird der aus Rotguß hergestellte und ebenfalls mit einem starken Gewinde versehene Deckel aufgeschraubt und auf dem Schraubstock so fest wie möglich angezogen; als Dichtung hat sich Blei bewährt, das als starker Ring in den Deckel eingegossen war, der mit einem gut schließenden Metallhahn versehen ist. Man evakuiert zunächst mit der Wasserstrahlluftpumpe. Um die dem Pulver anhängende Luft schneller und sicherer herauszuschaffen, wird nach Erreichung des niedrigsten Druckes das untere Rohrende in Wasser von 80—90° erwärmt, wobei zunächst der Druck wieder steigt. Wenn das Manometer wieder den früheren Druck anzeigt, wird die Verbindung mit der Hochvakuumpumpe hergestellt: mit einer guten Dichtung gelingt es auf 0,5—0,1 mm zu evakuieren. Hierauf wird der Metallhahn sofort geschlossen, die Verbindung mit der Vakuumpumpe gelöst, und das Rohr ohne Verzug an einem bereitstehenden Stativ in senkrechter Stellung befestigt und am Boden mit der Gebläseflamme bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Letztere gibt sich in der Regel dadurch leicht zu erkennen[1]), daß auch diejenigen Teile des Apparates in mehr oder weniger starkes Glühen geraten, welche von der Flamme nicht getroffen werden. Im Augenblicke des Erglühens wird die Flamme abgestellt und sofort mit der Gebläseluft gekühlt. Sobald kein Glühen mehr zu erkennen ist, wird das noch warme Rohr — bis etwa 10 cm unter dem Deckelrand — in kaltes Wasser getaucht. Nach dem *völligen* Erkalten, d. h. nach mindestens $^3/_4$ Stunde, wird das Rohr geöffnet, dessen Innenwände durchweg bis zum Schutzdeckel mit einem weißen Überzug von Kalk bedeckt sind. Der Inhalt läßt sich in der Regel durch Klopfen als zusammengebackene poröse Masse leicht herausschaffen; an den

[1]) Je feiner das Korn der Mischung ist, um so lebhafter ist die Reaktion; diese macht sich — namentlich bei größeren Portionen — auch durch ein deutliches Zittern des Rohres bemerkbar.

Digitized by Google

Wandungen haftende Anteile werden verworfen bzw. nur für qualitative Reaktionen aufgehoben. Der erhaltene Klumpen wird möglichst schnell zerkleinert und zunächst zur Entfernung des überschüssigen Calciums mit ausgekochtem kalten Wasser behandelt. Es empfiehlt sich, hierbei möglichst unter Abschluß von Luft zu arbeiten, was dadurch leicht erreicht werden kann, daß man das Gefäß in einen mit Tubus und aufgeschliffenem Deckel versehenen Zylinder bringt: durch den Tubus wird Wasserstoff eingeleitet, während mit einem durch eine Öffnung des Deckels eingeführten Rührer die Masse in Bewegung gehalten wird. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, wird Essigsäure und schließlich stark verdünnte Salzsäure bis zur bleibenden sauren Reaktion zugefügt. Der Rückstand wird möglichst schnell fein zerrieben und nochmals unter Luftabschluß mit verdünnter ausgekochter Salzsäure digeriert. Darauf wird das Ganze — ebenfalls unter Luftabschluß — filtriert und mit luftfreiem Wasser bis zum Verschwinden der Calciumreaktion gewaschen. Hierzu diente ein auf einer Absaugflasche montierter Vorstoß, welcher mit einer Filterscheibe und mit einem durchbohrten Stopfen versehen war: die eine Öffnung diente der Wasserstoffzufuhr, die andere war für den Tropftrichter bestimmt, welchem das luftfreie Wasser direkt aus einem unter Wasserstoffdruck stehenden Reservoir zugeführt wurde. Nach beendetem Auswaschen[1]) wurde das Wasser durch Aceton verdrängt, worauf das Pulver zunächst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur und dann im Hochvakuum bei 250—300° getrocknet wurde.[2]) Der für die Analyse bestimmte Anteil wurde dann noch bei höherer Temperatur (800—1000°) in völlig evakuierten Porzellanröhren entgast.

---

[1]) Dasselbe wurde als beendet betrachtet, wenn in etwa 200 ccm Waschflüssigkeit nach dem Verdampfen spektroskopisch kein Calcium mehr nachweisbar war.

[2]) Hierbei bedient man sich zweckmäßig der Reagensgläser aus schwer schmelzbarem Glas, die in einem Metallbad erhitzt werden.

Digitized by Google

Diese Operation wurde in dem kleinen Kryptolofen von Friederich vorgenommen: ein Reagensglas aus Berliner Porzellan[1]) (15 cm Länge, 1,9 cm Durchmesser) wurde mit etwa 5 g Metallpulver beschickt, mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, durch dessen eine Öffnung das Schutzrohr für das Thermoelement ging, während die andere Öffnung für das Zuleitungsrohr bestimmt war, an welches ein mit zwei Glashähnen versehenes T-Rohr angeschmolzen war. Der eine Hahn war mit der Wasserstrahlpumpe, der andere mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Der obere Teil des Porzellanrohres war zum Schutz des Gummistopfens in einer Länge von etwa 6 cm von einem Kühler aus Eisenblech[2]) umgeben; der untere Teil des Rohres befand sich direkt in der Kryptolmasse des Ofens. Es wurde zunächst mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, dann angeheizt und schließlich Hochvakuum hergestellt. Sobald die Quecksilberpumpe die entwickelten Gase nicht mehr fortschaffen konnte, wurde der Strom abgestellt, auf etwa 200° abkühlen gelassen, mit der Wasserstrahlpumpe von neuem evakuiert und schließlich nach abermaligem Einschalten des Stromes wieder Hochvakuum hergestellt. Die Temperatur wurde langsam auf 900 bis 1000° gesteigert und dann etwa 10 Minuten auf 1000 bis 1050 belassen. Abgekühlt wurde unter ständigem Evakuieren; bei 250° konnte das Porzellanrohr aus der Kryptolmasse herausgezogen und durch Herunterziehen des Metallkühlers schnell auf Zimmertemperatur gebracht werden.

Der Inhalt der Porzellanröhren bot nun bei vielen Versuchen insoforn eine Überraschung, als das Metall zu

[1]) Diese Rohre erwiesen sich im allgemeinen als sehr widerstandsfähig; trotzdem war ein gelegentlicher Bruch durch ungleichmäßiges Glühen der Kryptolmasse unvermeidlich.

[2]) Hierdurch konnte ein vollkommener Schutz gegen die starke Wärmestrahlung erreicht werden, zumal eine ausgelochte dicke Astbestplatte — auf der Oberfläche des Ofens befindlich — den unteren Teil des Kühlers vor direkter Bestrahlung schützte.

Digitized by Google

vollständig zusammenhängenden Klumpen zusammengesintert war; einige Stücke sahen wie Reguli aus, die nur von einigen Poren durchsetzt waren. Durch Abfeilen des unansehnlichen Überzugs und Anschleifen einer Fläche auf der Korundscheibe wurde ein schöner Metallspiegel erhalten, der auch beim Liegen an der Luft sich nicht veränderte. Da das Zirkonium erst bei Temperaturen schmilzt[1]), die wesentlich höher sind, wie die bei den Entgasungsversuchen angewandten, so muß hier ein durch den physikalischen Zustand des feinen Metallpulvers begünstigter Sinterungsprozeß eingetreten sein. Ich habe mich davon überzeugt, daß ein aus den Klumpen durch Zertrümmerung gewonnenes Pulver unter den gleichen Bedingungen *nicht* mehr zum Schmelzen zu bringen ist.

Analysen des auf diesem Wege gewonnenen pulverförmigen und gesinterten Zirkoniums (Präparate F und G[2])) sind bereits früher mitgeteilt worden. Es sei daher nur daran erinnert, daß dieselben nur Spuren von Calcium (neben etwas Silicium und Stickstoff), sowie geringe Mengen von Eisen (etwa 0,4 Proz.) enthielten. Inzwischen sind noch verschiedene Analysen von Präparaten aus neuen Versuchsreihen ausgeführt worden. Ich führe nur die folgenden an.

Pulverförmiges Zirkonium.

0,2450 g gaben 0,3285 ZrO_2 (durch direkte Oxydation)[3]), entsprechend 99,09 Proz. Gesamtzirkonium.

Geschmolzenes Zirkonium.[4])

0,4266 g gaben 0,5640 ZrO_2 (+ Fe_2O_3)[5]) und 0,0103 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

---

[1]) Vgl. Abschn. 2.

[2]) Vgl. diese Annalen **371**, 374 (1910).

[3]) In diesen Proben wurden Calcium, Eisen und Silicium nicht bestimmt.

[4]) Nach dem Chlorverfahren von Wedekind und Lewis bestimmt.

[5]) Aus $ZrCl_4$ (+ $FeCl_3$).

Digitized by Google

Daraus berechnet sich

Zirkonium frei (+ Eisen)	97,7	Proz.
„ oxydiert	1,78	„
Sauerstoff	0,63	„
also Gesamtzirkonium	99,48	„

Die Dichte des pulverförmigen Metalls ergab sich zu 5,98 bei 18°, diejenige der geschmolzenen Stücke zu 6,204 bei 17,5° bzw. 6,280 bei 11°.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß ein Gehalt an Oxyd fast gar keinen Einfluß auf die Dichte hat: ein Gemisch von 40 Proz. Metall und 60 Proz. Oxyd, das gepreßt und im Vakuum erhitzt war, hatte bei 21° die Dichte 5,97.

Die Ausbeute an pulverförmigem Material beträgt durchschnittlich 36 g aus 50 g Oxyd, das sind 97,5 Proz. der Theorie.

Zweite Reduktion mit Calcium.

Da das so gewonnene Zirkonium immer noch etwas Oxyd enthält, versuchte ich den Rest an Sauerstoff durch eine abermalige Einwirkung von Calciummetall zu entfernen. An eine spontane Reaktion, wie bei der ersten Reduktion, war natürlich nicht mehr zu denken; die Mischung mußte also von außen mindestens bis auf die Schmelztemperatur des Calciums erhitzt werden. Der Versuch gelang zuweilen in dem oben beschriebenen evakuierbaren Porzellanrohr durch Erhitzen im Kryptolofen; jedoch ereignet sich leicht ein Bruch, der mit großen Unzuträglichkeiten für die Apparatur verknüpft ist. Zudem greift das schmelzende Calcium das Porzellan an. Ich benutzte daher für die weiteren Versuche ein dickwandiges, nahtloses *Nickel*rohr in Reagensglasform, das aus einem Nickelblock gedreht (22 cm Länge, 3 cm lichte Weite, 0,5 cm Wandstärke) und mit einem Deckel aus Messing, der einen Metallhahn trug, verschließbar war. Die Dichtung zwischen Nickel und Messing war so ausgezeichnet, daß in dem Rohr leicht Hochvakuum hergestellt werden konnte. Das Schutzrohr für das

Digitized by Google

Thermoelement wurde außen mit starkem Eisendraht befestigt und der Deckel — zwecks Kühlung — mit engem Bleirohr umwickelt. Der Apparat wurde dann mit einer innigen Mischung von 15 g pulverförmigem Zirkonium und 1,5 g Calcium beschickt und in einem drehbaren *Heraeus*ofen in schräger Lage derartig befestigt, daß das Rohr in einer Länge von etwa 9—10 cm aus dem Ofen hervorragte; sorgfältige Isolierung mit Asbestschnur und -pappe ist natürlich erforderlich.

Der Metallhahn des Deckels konnte nach Bedarf mit der Wasserstrahlpumpe oder mit der Hochvakuumpumpe verbunden werden: es wurde auch im übrigen weiter in ähnlicher Weise verfahren, wie bei dem oben geschilderten Versuch mit dem Porzellanrohr. Zwischen 250 und 300° tritt die erste Gasentwicklung[1]) ein, eine zweite gegen 800°; sobald wieder der frühere Druck erreicht ist, wird die Temperatur bis auf 950° gebracht, worauf man den Strom abstellt und unter ständigem Evakuieren erkalten läßt. Die weitere Verarbeitung des Rohrinhaltes geschieht unter den oben — bei der ersten Reduktion — geschilderten Vorsichtsmaßregeln; nur wurden Calcium und Kalk mit Chlorammoniumlösung entfernt und dann erst mit luftfreier Essigsäure behandelt. Das getrocknete und entgaste Produkt zeigt schönen Metallglanz; die Ausbeute beträgt 14 g.

0,1849 g gaben 0,2422 ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,0053 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen), gef. 96,8 Proz. freies Zirkonium oder 97,2 Proz. Gesamtzirkonium.

Die erhoffte Verbesserung durch nochmalige Reduktion ist also nicht eingetreten: der Sauerstoffgehalt beträgt 2,4 Proz. gegen 1,8 Proz. bei dem durch einmalige Reduktion gewonnenen Material. Wahrscheinlich ist der Oxydgehalt weniger auf mangelhafte Reduktionswirkung, als auf eine Reoxydation zurückzuführen, die bei der

[1]) Diese Gasentwicklung rührt, wie besondere Versuche gezeigt haben, der Hauptsache nach vom Calcium her; das Gas wird also im wesentlichen aus Wasserstoff bestehen.

Digitized by Google

Reinigung trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht ganz vermeidlich zu sein scheint. Das Material macht aber unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Eindruck: es verbrennt in der Bunsenflamme mit prachtvollem Glanz und zeigt alle Eigenschaften, die von den früheren Präparaten her bekannt sind.

Schmelzen des Zirkoniums im Vakuum-Lichtbogenofen.

Da es wünschenswert war, die Dichtebestimmung mit total geschmolzenem Zirkonium zu wiederholen, um einen Vergleich zu haben mit den Zahlen, die früher an eigenen und fremden Präparaten gewonnen waren, sowie mit der von L. Weiss und E. Neumann[1]) angegebenen Dichte, so wurde versucht, das nach dem Calciumverfahren gewonnene Metall in dem Weiss-Neumannschen[2]) Vakuumofen zu schmelzen. Die Vorbereitungen für diese Operation — Pressen des Pulvers zu Stiften in einer horizontal gelagerten Preßform[3]) mittels einer hydraulischen Presse und Fritten[4]) der Stäbe im Vakuum — wurden im wesentlichen nach den Angaben der genannten Autoren ausgeführt. An dem Ofen selbst, der mit *horizontaler* Elektrodeneinrichtung ausgerüstet war, wurde eine kleine Änderung angebracht, die sich in der Folge auch bei Schmelzversuchen mit anderen Metallen bewährt hatte. An Stelle der Glühlampe, die den Ofenraum von innen erleuchten soll, wurde nämlich eine Platin- bzw. Nickelspirale angebracht; diese wird durch

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 266 (1909).

[2]) a. a. O. S. 262.

[3]) Für freundliche leihweise Überlassung dieser aus zähestem Stahl angefertigten Preßform bin ich Hrn. Dr. L. Weiss in Barmen zu vielem Dank verpflichtet.

[4]) Das Fritten bewirkte ich in einseitig geschlossenen Röhren aus Berliner Porzellan, in welchen die Stäbe auf einer eisernen Rinne ruhten. Nachdem Hochvakuum hergestellt war, wurde die Röhre im horizontalen Heraeusofen langsam bis auf 900—1000° erhitzt; diese Temperatur wurde etwa eine Stunde eingehalten. Die Stäbe wurden dabei sehr hart und widerstandsfähig.

Digitized by Google

eine besondere Stromleitung zum Glühen gebracht, sobald das Wasserstoffvakuum (etwa 20 mm Druck) erreicht ist. Der noch vorhandene bzw. während des Versuches eindringende Luftsauerstoff verbrennt und der gebildete Wasserdampf wird zum größten Teil unschädlich gemacht durch große Quantitäten Phosphorpentoxyd, das auf dem Boden des Ofenraumes in flachen Schalen ausgebreitet ist; reiner Wasserstoff strömt beständig durch eine Capillare nach. Die beiden in die eisernen Elektrodenköpfe eingesetzten Stäbe werden vor Beginn des Versuches in Berührung miteinander gebracht; da sich im Stromkreis ein Thielescher Widerstand[1]) befindet, so kann man den Lichtbogen langsam — ohne jeden Ruck — durch vorsichtiges Entfernen der Elektroden erzeugen und zugleich die Stromstärke stetig steigern, bis das Metall in seinem eigenen Lichtbogen schmilzt. Am Boden des Ofens befindet sich ein großer Zirkon- oder Quarztiegel, der die abschmelzenden Tropfen aufnimmt und nach Bedarf durch eine in einer Stopfbüchse bewegliche Stange von außen gehoben oder gesenkt werden kann.

Es wurden mit dem zweimal reduzierten Material zwei Schmelzversuche ausgeführt; der eine mit 30—40 Ampere, der andere mit 80—90 Ampere. Bei dem ersten Versuch schmolz der positive Elektrodenstab allmählich zu dünnen Stalaktiten zusammen, ohne daß es zu einem Abschmelzen kam. Bei dem zweiten Versuch schmolz das Metall sehr schnell zu kleinen silberglänzenden Kugeln. Gleichzeitig macht sich eine lebhafte Zerstäubung bemerkbar, die mit erheblichem Materialverlust verbunden ist: die Elektroden, der obere Teil der Ofenwandungen und das Fenster des Schauloches waren nach Beendigung der Versuche mit einem feinen weißen Oxydstaub bedeckt. Die Kühlung durch die doppelwandigen Ofenwände und die Elektrodenzuführungen wirkt so ausgezeichnet, daß irgend eine Erwärmung der äußeren Teile

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 442 (1910).

Digitized by Google

nicht zu bemerken ist. Die Lichtentwicklung ist, wie Weiß und Neumann schon konstatiert haben, außerordentlich stark.

Die erhaltenen Kügelchen wurden durch Abreiben mit feinem Schmirgelpapier von der Oxydhaut befreit. Der Bruch sieht silberglänzend aus.

Durch eine Analyse (Chlormethode) wurden zunächst sämtliche vorhandenen Verunreinigungen ermittelt:

0,2212 g gaben 0,0051 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen nach dem Waschen mit Salzsäure) und 0,0016 CaO.

0,4218 g Oxyd (aus $ZrCl_4 + FeCl_3$) verbrauchten nach der Reduktion im Wasserstoffstrom 0,5 ccm $^n/_{10}$-Permanganat = 0,00084 Fe.

0,1694 g Oxyd mit 2,3 g konz. H_2SO_4 und 5 g HF abgeraucht[1]), gaben 0,0010 g Gewichtsverlust.

Daraus berechnen sich:

Sauerstoff	0,58 Proz.
Calcium	0,50 „
Eisen	0,20 „
Silicium	0,27 „
Zusammen	1,55 Proz.

Das geschmolzene Metall enthält also 98,5 Proz. Gesamtzirkonium.

Die Bestimmung der *Dichte* ergab **6,44** bei 16°. Dieser Wert ist nur wenig höher als der von mir früher als Durchschnittswert für verschiedene käufliche und selbst dargestellte Präparate angenommene (6,39). Weiss und Neumann[2]) geben für ihre besten Präparate die Dichte 6,40 an. Aus dem oben angegebenen spezifischen Gewicht des kompakten Zirkoniums ergibt sich das *Atomvolum* zu 14,06, während sich aus den älteren Durchschnittswerten für die Dichten das Atomvolum zu 14,18 berechnete. An den früheren Erörterungen[3]) über die

---

[1]) Vgl. hierzu E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1753 (1911).

[2]) a. a. O. 266.

[3]) Diese Annalen **371**, 381 (1910); vgl. auch Wedekind und Lewis, Neue Atomgewichtskurven, Stuttgart 1910, S. 15.

Digitized by Google

Atomvolumkurve der vierwertigen Elemente wird dadurch natürlich nichts geändert.

Das Calciumverfahren[1]) liefert demnach ein Zirkoniummetall, das zwar nicht ganz so rein ist, wie das von L. Weiss und E. Neumann gewonnene, aber sich in seinen Eigenschaften von diesem nicht unterscheidet. Das Verfahren hat zudem den Vorzug der Bequemlichkeit und leicht zugänglicher und wohlfeiler Ausgangsstoffe.[2])

Inzwischen ist eine ganze Reihe von hochschmelzenden Elementen, wie Titan, Thorium, Uran, Vanadium, Tantal usw. nach demselben Prinzip dargestellt worden, worüber später berichtet werden soll.

2. Der Schmelzpunkt des Zirkoniums.

Den Schmelzpunkt des Zirkoniums hatte W. von Bolton an einem meiner Präparate zu etwa 2350° ge-

[1]) Das oben (S. 151) erwähnte Verfahren von Burger unterscheidet sich von dem hier beschriebenen dadurch, daß man die Oxyde lediglich durch *Calciumdampf* reduziert. Werden dadurch auch die im käuflichen Calcium enthaltenen Verunreinigungen ausgeschaltet, so entsteht auf der anderen Seite doch der Nachteil, daß die Operationen nur mit ganz kleinen Mengen ausgeführt werden können und außerdem recht zeitraubend sind (zur Destillation von 2 g Calcium sind 2 Stunden erforderlich). Auch scheint die Wirkung des Calciumdampfes nicht immer so energisch zu sein, wie bei unserem Verfahren, denn Burger konnte Thoriumoxyd nach seiner Methode überhaupt nicht reduzieren, was mit dem für die Darstellung von Zirkonium geschilderten Verfahren keine Schwierigkeiten bereitet. Da Burger keine Angaben über die Eigenschaften des von ihm dargestellten Zirkoniums macht, so läßt sich kein Vergleich der Qualitäten der nach den beiden Verfahren gewonnenen Präparate anstellen. Für die Existenz des von Burger angenommenen Zwischenproduktes $CaZrO_3$ (Calciumzirkonat), das bei höherer Temperatur im Sinne der Gleichung $CaZrO_3 + 2\,Ca = Zr + 3\,CaO$ weiter reduziert werden soll, habe ich bei meinen Versuchen keine Anhaltspunkte gefunden; sämtliche Metallproben enthielten nur ganz geringe Mengen von Calcium.

[2]) Das reinste käufliche Zirkonoxyd wird von der Firma Wesenfeld, Dicke u. Co. in Barmen-Rittershausen unter dem Namen „Kontrastin“ in den Handel gebracht.

Digitized by Google

funden.[1]) Inzwischen haben nun Weiss und Neumann gefunden[2]), daß gepreßtes Zirkonmetall schon mit 60 bis 70 Ampere im eigenen Lichtbogen schmilzt; auch schmelzen aus kolloidalem Metall nach dem Kuželschen Verfahren[3]) hergestellte Zirkonfäden zu nieder, als daß sie zur Lampenfabrikation brauchbar wären. Es war daher zu vermuten, daß die von Boltonsche Bestimmung zu hoch ausgefallen ist.

Hr. G. K. Burgess (Bureau of Standards, Washington) hat nunmehr an einer von mir dargestellten Probe nach einer früher beschriebenen Methode[4]) den Schmelzpunkt des Zirkons unter Anwendung von sehr wenig Metall auf einer Platinunterlage in einer Wasserstoffatmosphäre neu bestimmt. Er stellte mir die folgenden Resultate zur Verfügung: der Apparat war durch Ermittlung der Schmelzpunkte von reinem Nickel und reinem Palladium (1452° bzw. 1549°) geaicht und ergab für Zirkonium in drei Versuchen[5]) die Schmelzpunkte 1529, 1533 und 1523°. Danach würde Zirkonium gegen 1530° schmelzen, also nur wenig höher als reines Eisen (Schmelzp. 1520°).

Die Differenz gegenüber der Angabe von v. Bolton ist so groß, daß kurz zu erörtern ist, welcher Wert als der wahrscheinlichere zu bezeichnen ist.

Burgess schmilzt auf einer *Platin*unterlage; dabei könnte frühzeitiges Sintern durch Bildung einer Legierung eintreten. Andererseits fand Burgess für Fe, Cr, Co, Ni und Mn, die auch durchweg Platin angreifen, Schmelzpunkte, die mit den auf anderen Wegen ermittelten genügend übereinstimmen. Der von v. Bolton angegebene

---

[1]) Diese Annalen **371**, 387 (1910).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 264 (1910); bei meinen eigenen Versuchen (s. o.) schmolz das Metall schon mit 30—40 Amp.

[3]) Österr. Patentschrift Nr. 28662 (1907).

[4]) Bull. of the Bureau of Standards **3**, 345 ff. (1907).

[5]) Die erste Versuchsreihe gab etwas höhere Werte, nämlich 1547, 1569 und 1549°.

Digitized by Google

Schmelzpunkt nähert sich schon dem des Zirkonoxydes[1]) (2500°); Burgess hält es daher für möglich, daß bei den Versuchen v. Boltons teilweise Oxydation des Metalls eingetreten war, wodurch der Schmelzpunkt zu hoch gefunden wurde. Eine endgültige Entscheidung läßt sich wohl zur Zeit noch nicht treffen; es ist aber wahrscheinlich, daß das Zirkonium wesentlich niedriger schmilzt, als v. Bolton angenommen hat.

Das nach dem Verfahren von Burgess geschmolzene Zirkonium kann vom Platin in bezug auf Farbe und sichtbare Strahlungseigenschaften kaum unterschieden werden; es ist zähflüssig, wie geschmolzenes Eisen.

3. Das Verhalten des Zirkoniums gegen Wasserstoff.

Cl. Winkler[2]) hat schon die Existenz eines Zirkoniumwasserstoffes ZrH_2 wahrscheinlich gemacht; er hatte aber nur ein Gemenge mit Oxyd in den Händen.

Daß das Zirkonium Wasserstoff absorbiert, wurde schon früher[3]) gezeigt. Inzwischen haben L. Weiss und E. Neumann[4]) ein genau nach der Formel ZrH_2 zusammengesetztes Hydrid erhalten durch Überleiten von Wasserstoff über pulverisiertes rotglühendes Zirkonium. Wenn dieses Hydrid eine wirkliche chemische Verbindung ist, so bietet sie natürlich großes Interesse, da sie den ersten Fall von *zwei*wertigem Zirkon darstellen würde.[4])

Ein von der chemischen Fabrik E. de Haën in Seelze bei Hannover übersandter Zirkoniumwasserstoff gab Veranlassung, die oben erwähnten Versuche wieder aufzunehmen. Nach Mitteilungen der Fabrik, welche mir ein größeres

---

[1]) Vgl. O. Ruff, Zeitschr. f. angew. Chem. **65**, 264 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 888 (1891).

[3]) Diese Annalen **371**, 378 (1910).

[4]) In der Literatur finden sich außerdem Angaben über ein Suboxyd ZrO, dessen Existenz aber noch zweifelhaft ist; hierauf ist noch im fünften Abschnitt zurückzukommen.

Digitized by Google

Quantum ihres Präparates zur Verfügung stellte, sollte dasselbe die Formel ZrH_4 haben.[1])

Das Präparat besteht aus einem grauschwarzen zarten Pulver, das auf der Haut stark abfärbt und beim Erhitzen im Reagensglas mit starker Leuchterscheinung und unter Verpuffen verbrennt, wobei sich der kalte Teil des Proberohres mit Wassertröpfchen beschlägt. Dasselbe zeigte sich — wenn auch in geringerem Maße — beim Erhitzen des Präparates im Vakuum. Es enthielt also Feuchtigkeit; daher wurde die für die Analysen bestimmte Substanz zunächst im Exsiccator und dann im Hochvakuum bei 250° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.[2]) Die Zirkoniumbestimmungen führten zunächst zu Werten (95,73, 95,9, 95,49 Proz. Zr), welche mit dem aus der Formel ZrH_4 berechneten Prozentgehalt (95,74 Proz.) übereinstimmten; der Wasserstoffgehalt war aber kleiner als der halbe theoretische Wert für eine Verbindung ZrH_4.

Die weiteren Analysen wurden durch vorsichtige Verbrennung des Hydrides im Sauerstoff bzw. Luftstrom ausgeführt; um bei der heftigen Reaktion ein „Durchgehen" von unverbrannt gebliebenem Wasserstoff zu verhüten, ließ man die Gase vor dem Eintritt in das Chlorcalciumrohr zunächst eine Schicht Kupferoxyd und darauf eine Lage Platinasbest passieren, an welche sich ein weiteres gewogenes Chlorcalciumrohr[3]) anschloß.

a) 0,8492 g gaben 0,1532 H_2O und 1,0971 Oxyd.
b) 0,2347 g „ 0,0459 H_2O „ 0,3030 „

---

[1]) Vgl. auch Weiss und Neumann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 271 Fußnote 1 (1910).

[2]) Schon aus dem Aussehen des Präparates, das offenbar im Zustande sehr feiner Verteilung ist, konnte man schließen, daß es Feuchtigkeit hartnäckig zurückhalten würde; vgl. hierüber unsere Erfahrungen mit dem amorphen Zirkonium in Abschnitt 5.

[3]) Die Analyse a) zeigte, daß diese Vorsicht nicht unangebracht war, denn durch das Passieren über den Platinasbest wurden noch 0,04 Proz. H verbrannt, die in der Kupferoxydschicht unverändert

Digitized by Google

Gefunden:			Ber. für	
	a	b	ZrH_2	ZrH_4
Zirkonium	95,47	95,41	97,82	95,74
Wasserstoff	2,02	2,19	2,18	4,26

Wie man sieht, stimmen die Zahlen für Zirkonium auf ein Hydrid ZrH_4, diejenigen für Wasserstoff auf ein Hydrid ZrH_2. Es lag auf der Hand, daß dieser Widerspruch auf Anwesenheit von *Oxyd* (eventuell auch von Nitrid) zurückzuführen war. Die experimentelle Beantwortung der Frage ist indessen nicht ganz einfach, weil nach Weiss und Neumann das bei der Oxydation des Zirkonwasserstoffs entstehende Oxyd das bis dahin unbekannte Sesquioxyd Zr_2O_3, und nicht das gewöhnliche Dioxyd ZrO_2 sein soll. Wenn man nun annimmt, daß das bei obigen Analysen erhaltene Oxyd auch reines Sesquioxyd war, so berechnet sich der Zirkoniumgehalt nicht zu 95,47 bzw. 95,41 Proz., sondern zu 102,2 bzw. 102,1 Proz., bzw. Zirkonium + Wasserstoff zu 104,22 bzw. 104,29 Proz.

Das ist offenbar nicht zulässig; ich habe mich auch durch einen besonderen Versuch davon überzeugt, daß das von mir aus dem Hydrid erhaltene Oxyd zwar noch zu weiterer Sauerstoffaufnahme fähig ist, wenn man es mit Bisulfat aufschließt und mit Ammoniak wieder ausfällt, aber die Gewichtszunahme erreicht bei weitem nicht das Gewicht, welches sich für den Übergang von Zr_2O_3 in ZrO_2 berechnet:

> 0,4622 g Oxyd (aus Hydrid durch Oxydation) gaben 0,4697 ZrO_2 (ber. 0,4947 ZrO_2) oder statt der berechneten Gewichtszunahme von 0,0325 nur eine solche von 0,0075.

Auf diesem Wege läßt sich also nur feststellen, daß die gefundenen Werte für Zr etwas zu klein sind.[1])

---

geblieben waren. Mit der Drehschmidtschen Platincapillare hatte ich nicht so guten Erfolg. (Gef. z. B. 1,68 Proz. H.)

[1]) Benützt man den aus obigen Zahlen sich ergebenden Faktor zur Umrechnung des erhaltenen Oxydgemisches auf ZrO_2, so erfährt der aus obiger Analyse a) sich ergebende Prozentgehalt an Zr

Digitized by Google

Ich habe daher eine besondere Zirkonbestimmung ausgeführt nach der von Lewis und mir für das metallische Zirkonium ausgearbeiteten Chlormethode.[1]) Der aus dem flüchtigen Chlorid sich ergebende Anteil zeigt dann das freie, sowie das an Wasserstoff (eventuell auch an Stickstoff) gebundene Zirkonium an, während der Rückstand den an Sauerstoff gebundenen Anteil angibt.

a) 0,3808 g gaben 0,4625 ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,0285 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

b) 0,3821 g gaben 0,4753 ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,0205 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).

c) 1,6901 g verbrauchten (nach dem Aufschließen mit Ätzkali und Überdestillieren des Ammoniaks) 1,3 ccm $^n/_{10}$-HCl = 0,0018 N.

Daraus berechnen sich:

	a	b	c	
Zirkonium (nicht an O gebunden)	89,76	91,92	—	Proz.
Zirkonium (an O gebunden) . .	5,53	3,97	—	„
Sauerstoff	1,95	1,40	—	„
Stickstoff	—	—	0,11	„
Gesamtzirkonium	95,29	95,89	—	„

Unter Verwendung des oben angegebenen Wasserstoffgehaltes (Analyse b) berechnet sich nach Analyse a der Gehalt des de Haënschen Präparates an ZrH_2 zu 91,95 Proz.; davon sind

		aus Analyse b	Ber. für ZrH_2
Zirkonium	97,62	97,68	97,82
Wasserstoff	2,38	2,32	2,18

Der geringe Stickstoffgehalt ist hierbei nicht berücksichtigt worden.

95,47) eine Erhöhung auf 96,8 Proz. Indessen scheint der Gehalt an Sesquioxyd, dessen Existenz zudem noch nicht genügend sichergestellt ist, bei den einzelnen Glühprodukten verschieden zu sein. Ein 98,5 prozentiges Zirkonmetall gab z. B. auf 1,302 g beim Verglühen 0,3132 g Gewichtszunahme (ber. für Zr_2O_3 0,3449 g) und bei der Umwandlung in ZrO_2 eine weitere von 0,1191 g (statt der berechneten von 0,1150 g).

[1]) Vgl. Journ. chem. Soc. **95**, 456 (1909) und Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 725 (1909).

Digitized by Google

Eine Prüfung auf *Magnesium* fiel negativ aus.[1])

Damit dürfte die Formel ZrH_4 widerlegt sein. Eine andere Frage ist natürlich, ob der Zirkoniumwasserstoff wirklich eine chemische Verbindung darstellt, oder ob vielleicht eine feste Lösung vorliegt. Mit der Beantwortung dieser Frage hängt die eventuelle Bivalenz des Zirkoniums auf das engste zusammen. Mit Rücksicht hierauf habe ich das Zirkonhydrid etwas näher untersucht, ohne allerdings das Problem endgültig lösen zu können.

Zunächst wurde festgestellt, bei welcher Temperatur der Wasserstoff beim Erhitzen entweicht.

Zu dem Zwecke wurde eine Probe scharf getrocknetes Hydrid in einem völlig evakuierten Porzellanrohr allmählich bis auf 1100° erhitzt; die Gasentwicklung begann gegen 300° und hielt an bis 800—900°.

Oberhalb 900° wurden durch die Pumpe keine Gase mehr fortgeschafft. Nach dem Erkalten fanden sich in dem Rohr zusammengesinterte Stückchen, die oberflächlich etwas oxydiert waren. Diese hatten die Dichte 6,79[2]), während dem Zirkoniumhydrid das spezifische Gewicht 5,47 zukommt. Der Gehalt an Gesamtzirkonium wurde im Mittel zu 96,4 Proz. gefunden, ist also trotz der Erhöhung des Oxydgehaltes höher als im Zirkoniumhydrid. In absolut dicht schließenden Röhren würde man also aus dem de Haënschen Zirkonhydrid ein 97 bis 98prozentiges Zirkoniummetall gewinnen können. Die Entzündungstemperatur des Zirkonwasserstoffes liegt im Luftstrom bei 120—125°, im Sauerstoffstrom gegen 100°. Kohlendioxyd wird erst gegen 420° reduziert.

Endlich habe ich den *Dissoziationsdruck* des Hydrides bis 1100° gemessen und zwar sowohl an dem de Haënschen Präparat, als auch an einem Hydrid, das ich selbst

[1]) Auf Magnesium war zu prüfen, da das Präparat durch einen Reduktionsprozeß mit Magnesium gewonnen sein soll.

[2]) Dieser Wert ist auffallender Weise sogar etwas höher als die Dichte des kompakten Zirkoniums.

Digitized by Google

aus dem nach dem Calciumverfahren gewonnenen Metall dargestellt habe, und zwar unter 0,5 Atmosphären Überdruck bei 700° in der früher erwähnten Nickelbombe.

Für die *Gewinnung* des Hydrids diente folgende Einrichtung: Die im ersten Abschnitt erwähnte Nickelbombe wurde mit einer gewogenen Menge fein gepulvertem Zirkonmetall beschickt, und mit einem T-Rohr versehen, senkrecht in einem entsprechend aufgestellten Heraeus-Ofen befestigt. Das eine Verbindungsrohr führte zur Hochvakuumpumpe, das andere, durch einen Glashahn verschließbar, zur Wasserstoffbombe (der Wasserstoff war natürlich in üblicher Weise auf das sorgfältigste gereinigt); alle unvermeidlichen Verbindungen wurden durch starken Druckschlauch bewirkt.

Der Apparat wurde zunächst mit der Quecksilberpumpe vollkommen evakuiert und dann mit Wasserstoff gefüllt; diese Operationen wurden mehrere Male wiederholt, bis man sicher sein konnte, daß alle Luft verdrängt war. Dann wurde der Druck langsam auf etwa 0,5 Atmosphären erhöht und zugleich angeheizt; innerhalb einer Stunde steigerte man die Temperatur bis auf 700° und ließ dann langsam erkalten.

0,6226 g Metall gaben eine Gewichtszunahme von 0,0137 (ber. für ZrH_2 0,0138).

0,5193 g Hydrid gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,0909 H_2O, entsprechend 1,95 Proz. H (ber. für ZrH_2 2,18 Proz. H).

Das Gewicht des bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom erhaltenen Oxydes entsprach nicht dem von Weiss und Neumann (s. o.) angenommenen Sesquioxyd Zr_2O_3.

0,4110 g Hydrid gaben 0,5331 g Oxyd (ber. für Zr_2O_3 0,5085, für ZrO_2 0,5440).

Nach dem Aufschließen mit Bisulfat und Fällen mit Ammoniak trat keine Gewichtszunahme ein.

Der Dissoziationsdruck des Zirkoniumhydrides.

Die Messung des Dissoziationsdruckes des Hydrids bei Temperaturen bis zu 1100° wurde zunächst in einem

Digitized by Google

Quarzrohr, dann in einem einseitig geschlossenen Porzellanrohr vorgenommen, nachdem sich gezeigt hatte, daß das Quarzrohr schon von 700° ab etwas durchlässig für Gase wurde.

Das mit Substanz beschickte Porzellanrohr war mit einem Glasrohr von gleicher Weite durch einen starken Druckschlauch verbunden; diese Verbindungsstelle war von einem Quecksilberverschluß umgeben. An das Glasrohr war ein dünneres T-Rohr angeschmolzen, welches in Quecksilber tauchte und als Barometerrohr fungierte; der wagerecht liegende Schenkel führte zur Hochvakuumpumpe und war an einer Stelle so stark verjüngt, daß er schnell und bequem abgeschmolzen werden konnte. Das mit dem Thermoelement verbundene Porzellanrohr befand sich zu $^2/_3$ seiner Länge in einem wagerecht gestellten Heraeus-Ofen. Nachdem ich mich durch einen blinden Versuch davon überzeugt hatte, daß die Apparatur auch bei erhöhter Temperatur das Vakuum stundenlang

Angewandte Substanzmenge: 0,4457 g Hydrid, b = 751 mm.

t	Druck in mm	t	Druck in mm
Zimmertemp.	0	750°	217,0
150°	1,0	800	317,0
200	1,5	850	496,0
300	5,0	900	572,0
350	12,0	950	611,0
380	17,0	980	628,0
400	20,0	1000	637,0
425	25,0	1050	654,0
450	36,0	1100	669,0
475	56,0		
500	71,0	850	603,0
550	96,0	750	504,0
600	120,0	320	76,0
650	148,0	25	43,0
700	181,5		

Das Anheizen von Zimmertemperatur auf 1100° dauerte 2 Stunden, ungefähr die gleiche Zeit nahm die Abkühlung in Anspruch.

Digitized by Google

hält, wurden die Druckmessungen in der Weise vorgenommen, daß eine abgewogene Menge frisch getrockneten Hydrides in einem Quarzröhrchen in das hintere Ende des Porzellanrohres gebracht wurde, worauf man das Ganze völlig evakuierte und das Glasrohr an der verjüngten Stelle abschmolz. Die Ablesungen des Quecksilberstandes erfolgten an einer auf Glas geätzten Skala mittelst eines Fernrohres.

Der Verlauf einer Versuchsreihe ist aus vorstehender Tabelle (S. 171) zu ersehen, welche auch die während der Abkühlung beobachteten Drucke enthält.

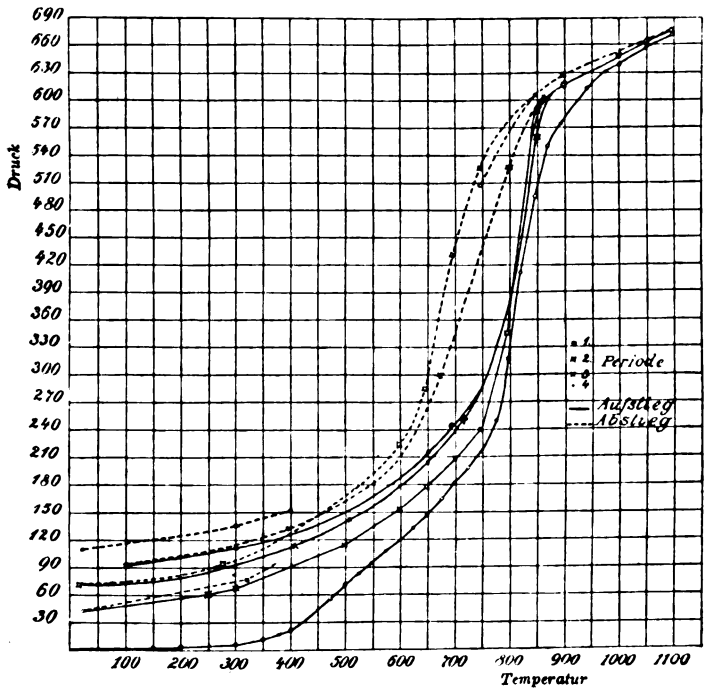
Der Druck beträgt also bei 1100° noch nicht eine Atmosphäre. Die während der Abkühlungszeit beobachteten Drucke sind bei denselben Temperaturen wesentlich höher, als während der Erhitzungsperiode. Offen-

t	Druck in mm	t	Druck in mm
25°	43,0	650°	200.0
250	61,0	750	255.0
300	67,5	830	460.0
500	113.0	850	562.0
600	154,0	900	616.0
650	177,0	1000	648.0
700	208,0	1050	662.0
800	345,0	1100	675,0
900	614,0		
1000	646,0	800	580.0
1050	661,0	675	301.0
1100	676.0	400	132,0
		100	93,0
900	625.0		
750	525.0	300	111.0
700	428.0	700	242.0
650	285.0	900	619.0
600	223,0	1100	677,0
275	93		
20	69	400	150,0
		300	135.0
410	114,0	20	107,0
510	141,0		

Digitized by Google

bar erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes während des Abkühlens sehr langsam, so daß der verbleibende Wasserstoff sich bei niedrigen Temperaturen überhaupt nicht mehr in meßbarer Weise mit dem Metall verbindet. Bei Wiederholungen des Versuches muß also die Menge des ungebunden gebliebenen Wasserstoffes immer größer werden. Das ist auch tatsächlich der Fall, wie aus der Fortsetzung nebenstehender Versuchsreihe zu ersehen ist.

Die Abhängigkeit des Dissoziationsdruckes des Zirkonhydrides von der Temperatur habe ich in nachstehendem Diagramm graphisch veranschaulicht.



Diese Beobachtungen gaben Veranlassung, einige Messungen von der anderen Seite des Gleichgewichtes her anzustellen. Zu dem Zweck wurde das Porzellanrohr mit fein gepulvertem Zirkonium beschickt und der Apparat mit reinem Wasserstoff von 1 Atmosphäre Druck

Digitized by Google

bei 800° gefüllt. Im übrigen wurde wie oben verfahren. Die Ergebnisse enthält nachstehende Tabelle:

	t	Druck in mm		t	Druck in mm
1½ Stde.	800°	752,0	1½ Stde.	550°	247,0
	750	632,0		500	207,0
	700	491,0		400	146,0
	600	308,0		15	104,0
	500	205,0			
	400	149,0	1½ Stde.	200	110,0
	250	109,0		600	298,0
	150	103,0		700	399,0
	50	100,0		800	532,0
	25	99,0		840	752,0
¾ Stde.	200	104,0	1½ Std.	700	471,0
	300	109,0		450	188,0
	400	139,0		20	123,0
	500	201,0			
	600	287,0			
	700	397,0			
	800	544,0			
	837	752,0			

Die Einwirkung von Wasserstoff auf Zirkonium erfolgt also unter gewöhnlichem Druck sehr langsam; sie wird aber durch Überdruck beschleunigt, wie schon aus den Versuchen von Weiss und Neumann und den weiter oben erwähnten Beobachtungen hervorgeht.

Ferner zeigt sich wieder sehr deutlich, daß die Dissoziation oberhalb 800° sehr schnell ihrem Maximum zustrebt; bei 837° ist der Anfangsdruck wieder erreicht. Es wird sich also empfehlen — auch bei der Darstellung des Hydrids unter Druck — 800° nicht zu überschreiten; das Temperaturoptimum wird wahrscheinlich gegen 700° liegen.

Der Zirkonwasserstoff unterscheidet sich hinsichtlich seines Verhaltens bei der Dissoziation vom Cer- und Lanthanwasserstoff, deren eigenartiges Verhalten — zeitliche Veränderungen der Dissoziationsdrucke — Muthmann und Bauer[1]) bei einer analogen Untersuchung

[1]) Diese Annalen **325**, 281 (1902).

Digitized by Google

beobachteten. Das Zirkonhydrid erinnert vielmehr an die von Troost und Hautefeuille[1]) untersuchten Hydride des Natriums und Kaliums, welche einen nur von der Temperatur abhängigen Dissoziationsdruck besitzen; Troost und Hautefeuille machen zwar keine Angaben über das Verhalten bei *fallenden* Temperaturen, aber es ist wohl kaum ein Zweifel, daß auch hier Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung eintreten.

Das gesamte Verhalten des Zirkoniumwasserstoffs macht das Vorliegen einer wirklichen chemischen Verbindung ZrH_2 wahrscheinlich, in welcher das Zirkonium als *zwei*wertig anzunehmen wäre.

Nach Clemens Winkler[2]) ruft der Wasserstoff, den Salzsäure aus dem im Wasserstoffstrom erhaltenen Reaktionsprodukt von Zirkonoxyd und Magnesium entwickelt, in Silberlösung einen dunkeln bis orangegelben Niederschlag hervor, der mit einer spiegelnden Ablagerung an der Glaswand verbunden war. Winkler fand in dem Niederschlag zwar kein Zirkon, hält es aber trotzdem für wahrscheinlich, daß dem Wasserstoff ein Zirkonwasserstoff beigemengt war.

Ich habe nun den analogen Versuch mit dem Rohprodukt der Einwirkung von Calcium auf Zirkonoxyd ausgeführt; das durch Behandlung mit Wasser und verdünnten Säuren entstandene Gas wurde in Silbernitratlösung geleitet: es entstand kein Niederschlag, ebensowenig bei Verwendung von Wasserstoffgas, welches eine glühende Schicht eines Gemenges von Zirkonoxyd und Magnesium bzw. Calcium passiert hatte. Auch bei zahlreichen Versuchen, das feste Reaktionsprodukt von Winkler durch weitere Einwirkung von Magnesium in hochprozentiges Zirkonmetall umzuwandeln, wurden niemals Anzeichen für die Existenz[3]) eines *gasförmigen*

[1]) Ann. chim. phys. [5] 2, 273 (1874).

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2665 (1890).

[3]) Winkler gibt selbst an, daß der von ihm untersuchte Wasserstoff mit nicht leuchtender, rauchfreier Flamme brannte und

Digitized by Google

Zirkonwasserstoffs aufgefunden (vgl. die im Abschnitt 6 mitgeteilten Versuche).

Überblickt man nun das Verhalten der Elemente der *vierten* Gruppe des *periodischen Systems* (abgesehen von Germanium, Zinn und Blei), so findet man eine auffallende Unstetigkeit. Schon das dem Kohlenstoff so nahe verwandte *Silicium* unterscheidet sich von diesem Element durch eine viel geringere Mannigfaltigkeit, sowie durch die Eigenschaften seiner Wasserstoffverbindungen. Die folgenden Elemente (Titan, Zirkonium, Cer usw.) zeigen einen starken Sprung in ihrem Verhalten gegen Wasserstoff, insofern, als sie in diesen Verbindungen — mit Ausnahme des Endgliedes — nicht mehr vierwertig auftreten; diese sind auch weder gasförmig noch flüchtig. Vom *Titan* weiß man nur, daß es Wasserstoff mit größter Hartnäckigkei festhält, auch wenn es geschmolzen war; ein wasserstofffreies Titanmetall scheint überhaupt noch nicht dargestellt zu sein. Das reinste von L. Weiss und H. Kaiser[1]) gewonnene 97,4prozentige Metall enthielt 1,56 Proz. Wasserstoff, obwohl es im Vakuum einen Schmelzprozeß bei mindestens 2200° durchgemacht hatte. Das Zirkonium bildet lediglich ein festes Hydrid ZrH_2, aus welchem der Wasserstoff aber bei Temperaturen unter 800° vollständig ausgetrieben werden kann. Das *Cerium* bildet nach den Untersuchungen von Muthmann und Kraft[2]) lediglich einen festen Cerwasserstoff von der Zusammensetzung CeH_3, der schon bei beginnender Rotglut lebhaft dissoziiert. Das Thorium hat wiederum eine starke Ver-

beim Passieren durch eine glühende Röhre keine Ausscheidung erkennen ließ.

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **65**, 393 (1910); dieser Wasserstoffgehalt entspricht nahezu einer Verbindung TiH mit 2.08 Proz. H. Das amorphe Titan (aus Titankaliumfluorid und Natrium) enthält 2,67 Proc. Wasserstoff und nimmt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom noch weitere 3,5 Proz. H auf; anscheinend handelt es sich hier lediglich um Absorption.

[2]) Diese Annalen **325**, 265 (1902).

Digitized by Google

wandtschaft zum Wasserstoff, mit dem es sich bei Rotglut unter Aufleuchten verbindet; das Thoriumhydrid, welches Winkler[1]) als ThH_2 ansprach, ist nach Matignon[2]) als eine Verbindung ThH_4 aufzufassen, in welcher also das Element wieder vierwertig wäre, wie die beiden Anfangsglieder der Reihe in ihren Wasserstoffverbindungen.

4. Das Verhalten des Zirkoniums gegen Stickstoff.

Dieses beansprucht insofern Interesse, als man a priori — schon wegen des Verhaltens des dem Zirkonium nahestehenden Titans[3]) — eine energische Einwirkung erwarten sollte, zumal schon aus früheren Angaben bekannt[4]) ist, daß sich nitridhaltiges Zirkonmetall bei verschiedenen Reduktionsprozessen leicht bildet, die einen mehr oder weniger vollkommenen Abschluß von Luft nicht gestatteten. Versuche mit pulverförmigem Zirkon, das kurz vorher getrocknet und entgast war, bei verschiedenen Temperaturen haben nun ergeben, daß unterhalb 1000° nur relativ wenig Stickstoff bei der *direkten* Einwirkung auf das Metall aufgenommen wird, wie man ohne weiteres an der geringen Gewichtszunahme erkennen kann. Proben, die mehrere Stunden im Stickstoffstrom auf 170° erhitzt waren, gaben über-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 873 (1891).

[2]) Compt. rend. **131**, 837 (1900).

[3]) Titan und Stickstoff reagieren bekanntlich gegen 800° unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und unter Bildung des Nitrides TiN.

[4]) Mallet [Am. Journ. of Sc. [2] **28**, 349 (1859)] erhielt zuerst Nitride, als er amorphes Zirkonium mit Aluminium zur Weißglut erhitzte; es entstand eine broncefarbene Substanz, die in der Kalischmelze Ammoniak entwickelte. Bei der Reduktion von Zirkonoxyd mit überschüssigem Magnesium an der Luft erhielt ich vor längerer Zeit [Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 392 (1905)] ein nitridhaltiges Metall mit 8,3 Proz. Stickstoff. Da die Reaktionstemperatur hierbei kaum das w. u. erwähnte Optimum (etwa 1000°) erreicht haben dürfte, so hat vermutlich das gleichzeitig gebildete Magnesiumnitrid bei diesem Prozeß als Stickstoffüberträger mitgewirkt.

Digitized by Google

haupt keine Ammoniakreaktion, auch nach dem Erhitzen auf 500° zeigt das Metall kaum eine Veränderung im Aussehen. Erst gegen 700° nimmt das Metall einen Stich ins Grünliche an; die Gewichtszunahme beträgt etwa 1 Proz. und nach zweistündigem Erhitzen auf 800° etwa 4,0 Proz. Dieses Präparat gab beim Schmelzen mit Kali eine starke Ammoniakreaktion; die Analyse ergab 3,15 Proz. Stickstoff, während eine auf 700° erhitzte Metallprobe 1,6 Proz. Stickstoff anzeigte. Erst oberhalb 1000° wird die Stickstoffaufnahme beträchtlich: ein auf 1050° im Stickstoffstrom erhitztes[1]) Metallpulver zeigte nach Entfernung einer feinen grauweißen Schicht eine gelbe bis olivgrüne Farbe.

2,1230 g Metall nahmen um 0,2180 g zu, entsprech. 9,31 Proz. Ber. für Zr_3N_4 9,34 Proz.

Um festzustellen, ob die Gewichtszunahme bei der oben erreichten Temperatur konstant ist, wurde eine weitere Probe Metall während *einer Stunde* auf 1050 bis 1080° im Stickstoffstrom erhitzt:

3,7288 g nahmen um 0,3718 g zu, entspr. 9,06 Proz. (Ber. für Zr_3N_4 9,34 Proz.).

Die *Analysen* der beiden Proben (I und II) führten zu folgenden Resultaten:

I. 0,6081 g gaben 0,0382 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen) = 6,28 Proz. Oxyd und 0,6996 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$).
0,8375 g (nach Abzug von 6,28 Proz. Oxyd, 0,7849 g an Stickstoff gebundenem Metall entsprechend) gaben 0,0741 g Stickstoff.[2])

II. 0,4717 g gaben 0,0208 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen) = 4,41 Proz. Oxyd und 0,5536 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$).
0,5688 g (nach Dumas mit Kupferoxyd verbrannt) gaben

---

[1]) Das Metall befand sich in Magnesiaschiffchen, die in einem Rohr aus Hartporzellan im Heraeus-Ofen erhitzt wurden.

[2]) Das Material wurde mit heißer 80 prozentiger Schwefelsäure aufgeschlossen (schließlich unter Zugabe von etwas Flußsäure), worauf das Ammoniak in Freiheit gesetzt und in der üblichen Weise bestimmt wurde.

Digitized by Google

43,6 ccm Stickstoff (12°, 738 mm Druck).

Daraus berechnen sich	I	II
Zirkonium an N gebunden	85,02	86,78 Proz.
Zirkonium an O gebunden	4,64	3,26 „
Sauerstoff	1,64	1,15 „
Stickstoff	8,85	8,83 „
	Zus. 100,15	99,97 Proz.

Nach Abzug das Oxydgehaltes ergeben sich:

	I	II	Ber. für Zr_3N_2
Zirkonium	90,72	90,73	90,66 Proz.
Stickstoff	9,48	9,24	9,34 „

Hier dürfte somit ein neues *Zirkonnitrid* Zr_3N_2 vorliegen. Die bisher beschriebenen Nitride, welche durch Erhitzen von Zirkonchlorid-Ammoniak dargestellt wurden, haben die Zusammensetzung Zr_2N_3 bzw. Zr_2N_8 und sehen grau aus.[1])

Das Nitrid Zr_3N_2 hat die Dichte 6,75 bei 15°; unter dem Mikroskop erscheint es als ein metallglänzendes tombakfarbenes, krystallinisches Pulver. Das Nitrid ist widerstandsfähiger gegen Sauerstoff und Chlor als das Metall; es erfordert höhere Temperaturen und längeres Erhitzen, um die Reaktion einzuleiten bzw. zu Ende zu führen. Das Verhalten gegen Säuren ist dasselbe wie bei dem Metall; nur Flußsäure löst das Nitrid leicht auf. Heiße konz. Schwefelsäure löst nicht vollständig; nach Zugabe von etwas Flußsäure ist aber sämtlicher Stickstoff als Ammoniak abgespalten (vgl. Analyse). Gegen gelöste Alkalien ist das Nitrid beständig, wird aber von schmelzendem Ätzkali unter Ammoniakentwicklung unvollständig aufgeschlossen. Geschmolzene Soda schließt ebenfalls nur teilweise auf. Das Nitrid ist im gepreßten Zustande ein *Leiter* des elektrischen Stroms; eine Pastille von 1,2 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser läßt beim Anlegen einer Spannung von 125 Volt 10 Amp. hindurch. Es gerät dabei

[1]) Matthews, Journ. Am. Chem. Soc. **20**, 843 (1898); das das von Mallet und später von mir (s. o.) erhaltene nitridhaltige Metall sah bronzefarben aus, wie das oben beschriebene Nitrid.

Digitized by Google

schnell in starkes Glühen und zerfällt dann unter Bildung einer grauweißen Asche.

Das Nitrid zeigt im Gegensatz zum Hydrid bei Temperaturen bis zu 1100° keinen meßbaren Dissoziationsdruck.

Beim Glühen im *Wasserstoff*strom verändert das Nitrid weder sein Aussehen noch sein Gewicht. Steigert man die Temperatur auf 1050°, so wird etwas Stickstoff als *Ammoniak* abgespalten, und zwar nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen 8,7 Proz. der theoretischen Ausbeute. Auch auf dem umgekehrten Wege — Einwirkung von Stickstoff auf das *Hydrid* bei 1050° — entsteht nur wenig Ammoniak (2,3 Proz.). Das Reaktionsprodukt besteht aber aus *Nitrid* und hat dieselben Eigenschaften, wie das aus Zirkonmetall gewonnene Nitrid.

Die Einwirkung von *Ammoniakgas* auf Zirkonium bei 1000° führt ebenfalls zu dem oben beschrieben *Nitrid*:

2,1250 g 97 prozentiges Metall nahmen um 0,2341 g zu, entspr. 9,92 Proz. (Ber. für Zr_3N_2 9,34 Proz.).

0,5125 g Nitrid (nach Dumas mit Kupferoxyd verbrannt) gaben 41,4 ccm Stickstoff (16,5°, 751,5 mm Druck) = 9,59 Proz. Ber. für Zr_3N_2 9,34 Proz.

5. Das sog. amorphe Zirkonium

(in Gemeinschaft mit *Dr. S. Judd Lewis*).

Die ältere Literatur verzeichnet drei Modifikationen des Zirkoniums, das krystallisierte, das graphitartige und das amorphe Element. Von diesen ist die sog. krystallisierte Modifikation (Troost, Franz) bereits ausgeschieden, nachdem ich nachgewiesen habe, daß dieselbe ein Aluminiumzirkonid mit etwa 37 Proz. Aluminium ist.[1]) Auch die Existenz der graphitartigen Modifikation,

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 331 (1904); vgl. auch O. Hönigschmidt, Monatsh. f. Chem. **27**, 1069 (1906), sowie Weiss und Neumann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 258 (1909); Troost will auch ein krystallisiertes Zirkonium durch Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumdoppelfluorides erhalten haben; ich fand schon

Digitized by Google

welche Troost[1]) durch Einwirkung von Eisen auf Natriumzirkonat bei „Kupferschmelzhitze“ in Form von stahlgrauen Blättchen erhalten haben will, ist mehr als fraglich, da eine Reduktion von Zirkonoxyd durch Eisen — namentlich unterhalb seines Schmelzpunktes — ganz ausgeschlossen ist. Neben dem grauen bzw. regulinischen Zirkonium bleibt also nur noch das schwarze amorphe Metall, welches zuerst von Berzelius als „Radikal der Zirkonerde“ aus Zirkonkaliumfluorid und Kalium in eisernen Röhren dargestellt worden ist. Berzelius hat bekanntlich keine Analysen des von ihm zuerst isolierten Elementes mitgeteilt; aus eigenen Versuchen und aus der inzwischen erschienenen Arbeit von Weiss und Neumann[2]) geht hervor, daß Berzelius nur ein stark oxydiertes Material in den Händen gehabt haben kann. Die von ihm mitgeteilten Eigenschaften des Elementes — Aussehen, Fehlen des elektrischen Leitvermögens usw. — weichen z. T. von denjenigen des grauen bzw. geschmolzenen Zirkoniums in so ausgesprochener Weise ab, daß diese Unterschiede nicht allein durch die oxydischen Verunreinigungen hervorgerufen sein können. Es war also wünschenswert festzustellen, ob das nach dem Verfahren von Berzelius erhältliche Produkt eine besondere Modifikation darstellt oder, ob vielleicht ein niederes Oxyd vorliegt.

Zu dem Zweck mußte die Berzeliussche Methode[3]) in dem Sinne verbessert werden, daß eine Rückoxydation des Metalles tunlichst verhindert wird.

Da inzwischen Weiss und Neumann auch schon einige zweckmäßige Änderungen dieses Verfahrens mit-

früher, daß hierbei lediglich ein amorphes und unreines Metall entsteht. Die Methode kommt auf das Berzeliussche Verfahren heraus, ist aber unbequemer und unwirksamer.

[1]) Vgl. Abegg, Handbuch d. anorg. Chem. III, 2, 493.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 65, 254 (1909).

[3]) Die Reaktion wurde in Röhren ausgeführt, die lediglich mit einem Deckel lose verschlossen waren, so daß sowohl das Kalium als auch das Zirkonium der Oxydation ausgesetzt waren.

Digitized by Google

geteilt haben, beschränken wir uns hier auf eine kurze Schilderung der von uns benutzten Arbeitsweise.

Um Luft und Feuchtigkeit möglichst auszuschließen, verwendeten wir ein Rohr aus Kupfer von etwa 3 cm Durchmesser und 18 cm Länge, das auf der einen Seite durch eine hart aufgelötete Kupferscheibe verschlossen war, während auf der anderen Seite ein kupferner Deckel aufgeschraubt werden kann, welcher mit einer Bohrung und einem kleinen Rohransatz versehen ist. Zum Schutz der Bleidichtungen war der obere Rand des Heizrohres von einer Metallkapsel umgeben, die mit zwei Rohransätzen versehen war und bei entsprechend schnellem Wasserstrom als wirksamer Kühler diente und so zugleich ein event. Abdestillieren des Alkalimetalles verhinderte. Die Füllung des Apparates wurde in der Weise vorgenommen, daß das Rohr zunächst zur Hälfte mit frisch über Natrium destilliertem Äther und dann erst mit trocknem Zirkonkaliumfluorid und Kalium beschickt wurde. Nach dem Verschließen wurde dann vorsichtig evakuiert und erst, nachdem aller Äther verdampft war und der Druck auf mindestens 15—20 mm gesunken war, erhitzt. Der Apparat wurde hierzu in einen größeren Baboschen Trichter gebracht, in dessen Boden sich ein Loch befand, welches einen etwas geringeren Durchmesser hatte, als der Boden des Rohres; der Trichter wurde dann mit Holzkohlen gefüllt und in einer Höhe von etwa 12 cm mit Asbestpappe abgedeckt. Schließlich wurde über dem Gebläse etwa 20 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Vakuumleitung oberhalb des Deckels verschlossen und mit einem Rückflußkühler versehen; zugleich wurde der untere Teil des Apparates mit Eiswasser gekühlt und durch den Kühler etwas absoluter Alkohol eingegossen. Dann wurde der Quetschhahn vorsichtig geöffnet und gewartet, bis keine Reaktion mehr erfolgte. Nachdem noch etwa 40 ccm Alkohol zugefügt waren, wurde der Apparat geöffnet und der Inhalt vorsichtig in eine mit gekühltem Alkohol ge-

Digitized by Google

füllte Schale entleert.[1]) Man wäscht dann mit Alkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, hierauf mit Wasser, bis eine Probe mit Chlorcalcium und Essigsäure keinen Niederschlag mehr gibt; das Waschen wird endlich mit lauwarmem Wasser[2]) fortgesetzt, bis das Filtrat mit Natronlauge keine Fällung mehr gibt. Es folgt eine mehrstündige Digestion mit mäßig verdünnter, kalter Salpetersäure[3]) (1 Vol. konz. Säure und 3—4 Vol. Wasser). Beim Filtrieren geht ein Teil kolloid durchs Filter, worüber schon früher berichtet wurde.[4]) Nach gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser wird letzteres mit Alkohol-Äther oder Aceton verdrängt und das Produkt zunächst im Vakuumexsiccator getrocknet. Es bildet ein tiefschwarzes, äußerst fein verteiltes Pulver, welches auf der Haut stärker abfärbt als Kohle.

Im Verlaufe der Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß das auch bequemer zu handhabende *Natrium*[5]) besser wirkt als Kalium. Für die jetzt zu beschreibenden Versuche wurden indessen nur Präparate verwendet, die mit *Kalium* hergestellt waren, um jede wesentliche Änderung des Berzeliusschen Verfahrens zu vermeiden.

Eine charakteristische Eigenschaft des amorphen Zirkoniums ist die große Oberflächenentwicklung; es war

[1]) Da das Reaktionsprodukt durchweg eine ziemlich kompakte Masse bildet, die z. T. an den Rohrwandungen haftet, so muß mit einem scharfen Instrument nachgeholfen werden; die Masse muß dabei aber stets alkoholfeucht gehalten werden (da noch unverändertes Kalium vorhanden sein kann).

[2]) Verwendung von kochendem Wasser ist nicht zu empfehlen, da leicht etwas Oxydation eintritt.

[3]) Berzelius digerierte bei 40—50° mit Salzsäure; diese verändert aber immer das Aussehen des Zirkoniums etwas. Die Salpetersäure hat hier außerdem den Zweck, etwa dem Apparat entstammendes Kupfer zu entfernen.

[4]) Kolloid-Zeitschr. II, 1 (1908).

[5]) Die Umsetzung ist in der Regel vollständig, wenn man nur etwas mehr als die berechnete Menge anwendet. Auch Weiss und Neumann (a. a. O.) arbeiteten mit Natrium.

Digitized by Google

daher auch vorauszusehen, daß es Feuchtigkeit mit großer Hartnäckigkeit zurückhalten würde. Das ist auch der Fall: man muß im Vakuum bei mindestens 200° trocknen, um Gewichtskonstanz zu erreichen. Die scharf getrockneten Präparate sind sogar hygroskopisch. Der aus dem Gewichtsverlust ermittelte Prozentgehalt an Wasser von Präparaten, die aus verschiedenen unabhängigen Versuchen stammen, ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

I.	im Vakuum[1])	bei 130°	2,66 Proz.	Wasser.
II.	„	„ „ 200°	3,95 „	„
III.	„	„ „ 200°	4,13 „	„
IV.	„	„ „ 200—220°	4,35 „	„

Erhitzt man bis auf 300°, so wird das amorphe Zirkonium häufig pyrophorisch, und zwar erfolgt die Entzündung noch 14 Stunden nach dem Erkalten, sobald das Präparat an die Luft kommt.

Die nachstehend mitgeteilten Analysen sind durchweg nach der „Chlormethode" ausgeführt; um die Veränderlichkeit an der Luft zu prüfen, wurden einzelne Präparate — nach längerem Liegen in verschlossenen Gefäßen — abermals analysiert.

0,3906 g entwässerte Substanz (I) gaben 0,1928 ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,2372 ZrO_2 (Rückstand).

Dieselbe Substanz nach *zwei Jahren* (II):

0,4180 g nahmen bei 200° um 0,0182 g ab;

0,3998 g getrocknete Substanz gaben 0,1886 ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) u. 0,2552 ZrO_2 (Rückstand).

0,1742 g nahmen bei 200° um 0,0072 ab und gaben durch direkte Oxydation 0,1858 ZrO_2.

Daraus berechnen sich:

	I	II	
Wasser (in der lufttrocknen Substanz)	—	4,35	4,13 Proz.
In der entwässerten Substanz:			
Gesamtzirkonium	81,33	82,00	82,22 Proz.
(davon freies Zirkonium	36,47	34,85	— „)
Sauerstoff	15,84	16,65	— „
Zusammen	97,17	98,65	

[1]) Das Erhitzen kann selbstverständlich nur im Hochvakuum (etwa 0,1 mm Druck) vorgenommen werden, da im Wasserstrahlvakuum schon merkliche Oxydation eintritt.

Digitized by Google

Wie man sieht, bleibt nun noch ein Defizit, 2,83 bzw. 1,35 Proz., aufzuklären. Zunächst wurde festgestellt, daß das Präparat, welches im Februar 1907 stickstoffrei war, im März 1909 Stickstoff enthielt, allerdings in so minimaler Menge, daß sich eine quantitative Bestimmung erübrigte. Ferner zeigte sich, daß beim Lösen in Flußsäure ein kleiner unlöslicher Rückstand hinterbleibt, und daß beim Verbrennen im Sauerstoffstrom etwas Kohlensäure gebildet wird.

0.2114 g getrocknete Substanz gaben 0.0007 Unlösliches, das beim Glühen 0,0002 Asche hinterließ.

0,1918 g, lufttrocken, gaben beim Erhitzen im Sauerstoffstrom 0,0094 H_2O und 0,0006 CO_2.

Daraus berechnen sich:

unlöslicher Stoff . .	0,33 Proz.
Asche	0,10 „
flüchtiger Stoff . . .	0,23 „
Wasser	4,90 „
Kohlenstoff	0,09 „

Von den gefundenen 4,90 Proz. Wasser sind die direkt bestimmten 4,35 Proz. Feuchtigkeit (siehe oben) abzuziehen. Es verbleiben somit 0,55 Proz. Wasser, das bei 200° nicht ausgetrieben wurde. Der gefundene Kohlenstoff kann wohl nur von Filtrierpapierfasern stammen; die 0,09 Proz. C würden dann 0,22 Proz. Cellulose entsprechen, welche 0,13 Proz. Wasser liefern. Es bleiben dann noch 0,42 Proz. Wasser zu erklären. Obwohl beim Trocknen im Vakuum bei 200° Gewichtskonstanz eingetreten war, ist man nicht sicher, daß sämtliche Feuchtigkeit ausgetrieben war; wir haben uns davon überzeugt, daß man bei höherer Temperatur noch einen kleinen Rest Feuchtigkeit austreiben kann, aber die Substanz wird dabei, wie schon erwähnt, in der Regel pyrophorisch und damit für eine analytische Untersuchung unbrauchbar.[1]) Das vollständige Analysenresultat stellt sich folgendermaßen dar:

[1]) In einem Falle gelang es ein auf hohe Temperatur im Vakuum erhitztes Präparat zur Analyse zu bringen: es enthielt 81,40 Proz. Gesamtzirkonium.

Digitized by Google

Gesamtzirkonium	82,15 Proz. (Mittelwert)
Sauerstoff	16,65 „
Wasser (bei 200° nicht ausgetrieben) .	0,42 „
Zusammen	99,22 Proz.

Der noch verbleibende Rest besteht aus 0,1 Proz. unlöslichem Rückstand, 0,23 Proz. organischer Substanz (Cellulose) und Spuren von Stickstoff.

Hieraus ergibt sich, daß das Zirkonium von Berzelius kein einheitlicher Stoff ist; es hat den Charakter eines *Gels,* das mit großer Hartnäckigkeit Wasser zurückhält und im nassen Zustande wegen seiner klebrigen Eigenschaften schwer zu filtrieren und auszuwaschen ist. Die kolloiden Eigenschaften kommen auch dadurch zum Ausdruck, daß es, wie schon früher mitgeteilt wurde, beim Anätzen mit Säuren sehr leicht in ein Hydrosol übergeht. Das amorphe Zirkonium nimmt bei längerem Liegen Sauerstoff und vielleicht auch etwas Stickstoff aus der Luft auf.

Der disperse Charakter des amorphen Zirkoniums legte einen Vergleich mit dem *Gel* nahe, welches man durch Koagulation oder durch Eindampfen des dialysierten Hydrosols erhalten kann. Das durch Verdampfen gewonnene Präparat bildet schwarze, glänzende Häute; das gefällte Gel unterscheidet sich sonst im Aussehen nicht von dem amorphen Zirkonium. Das Zirkoniumgel muß für die Analyse besonders sorgfältig getrocknet werden, da es die Feuchtigkeit ebenso oder noch stärker zurückhält als das amorphe Zirkonium; der Wassergehalt beträgt 2,7—3,8 Proz.

I. 0,3159 g (durch Eindampfen gewonnen) nahmen um 0,0085 ab, entsprechend 2,69 Proz. Wasser.
0,3074 g getrocknete Substanz gaben 0,1334 ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,1980 g ZrO_2 (Rückstand).

II. 0,3864 g (durch Koagulation gewonnen) nahmen um 0,0145 ab, entsprechend 3,75 Proz. Wasser.
0,3719 g getrocknete Substanz gaben 0,1500 ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,2536 ZrO_2 (Rückstand).
0,5326 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 5,5 ccm $^n/_{10}$-HCl.

Digitized by Google

Daraus berechnen sich:

	I	II
Gesamtzirkonium . . .	79,67	80,20 Proz.
(davon freies Zirkonium	32,07	29,81 „)
Sauerstoff	16,81	17,79 „
Stickstoff	—	0,26 „
Zusammen	96,48	98,25 Proz.

Das verbleibende Defizit ist wohl wieder der Hauptsache nach auf Wasser zurückzuführen, welches bei 200° nicht ausgetrieben werden konnte.

Das amorphe Zirkonium und sein Gel stehen sich also sehr nahe; daß letzteres noch mehr Oxyd und auch meßbare Mengen von Stickstoff enthält ist bei der Empfindlichkeit dieses fein verteilten Materials gegen die Bestandteile der Luft nicht weiter überraschend. Auch in den *Eigenschaften* besteht weitgehende Übereinstimmung. Von besonderem Interesse sind die Dichte und das Verhalten gegen den elektrischen Strom. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes im Pyknometer macht natürlich bei der Beschaffenheit des Materials einige Schwierigkeiten; als Mittelwert ergab sich 3,75 bei 16°. Ein durch Einwirkung von *Natrium* auf Zirkonkaliumfluorid gewonnenes Präparat (mit 81,4 Proz. Gesamtzirkonium) hatte das spezifische Gewicht 3,92 bei 21°.[1]) Dieser Wert ist um 2,48 bzw. 2,65 Einheiten kleiner als die Dichte des kompakten Zirkoniums. Je höher die Temperatur ist, bei welcher das amorphe Zirkonium bzw. sein Gel getrocknet sind, um so größer findet man die Dichte: ein bei fast 1000° im Hochvakuum erhitztes Präparat hatte das spezifische Gewicht 5,79 bei 21°. Hier ist offenbar eine Zustandsänderung eingetreten. Etwas ähnliches findet man bei der Untersuchung auf *Leitfähigkeit.* Wir konnten die Angabe von Berzelius bestätigen, welcher schreibt, daß „ihm (dem Zirkonium) das Vermögen fehlt, als Zwischenglied in einem hydroelektrischen

[1]) Weiss und Neumann geben 4,7 für ein 93,5 prozentiges Material an; vgl. Zeitschr. f. anorgan. Chem. 65, 255 (1909).

Digitized by Google

Apparat die Elektrizität hindurchzulassen". Wir prüften unser amorphes Zirkonium sowie sein Gel in Form von gepreßten Pastillen[1]), die zwischen zwei blanken Metallplatten eingespannt wurden; es isoliert bei niedrigen Spannungen vollkommen. Eine im Hochvakuum bei etwa 1000° gesinterte Pastille leitet aber. Sie erhitzt sich in wenigen Sekunden auf Rot- und dann auf Gelbglut und verbrennt schließlich unter blendender Lichterscheinung.

In seinen *chemischen* Eigenschaften weicht das amorphe Zirkonium nur wenig von denjenigen des gewöhnlichen Metalles ab. Es verbrennt schon bei gelindem Erhitzen unter starkem Leuchten zu weißem Oxyd und ist sehr beständig gegen verdünnnte Säuren[2]); die Einwirkung von Chlor verläuft etwas langsamer als beim metallischen Zirkonium. Beim Erhitzen mit Schwefel erfolgt unter Feuererscheinung die schon von Berzelius beschriebene Reaktion; nach dem Abdestillieren des Schwefels hinterbleibt eine zimtbraune Masse, die natürlich kein reines Schwefelzirkonium ist, wie Berzelius annahm, sondern ein Gemenge des Sulfides mit Oxyd, eventuell auch mit Oxysulfid. Die Analysenresultate sind demgemäß auch schwankend: gefunden wurden z. B. 63,24 bzw. 62,22 Proz. Zr und 14,02 bzw. 13,21 Proz. S. Dieses unreine Sulfid oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft zu Zirkonoxyd und Schwefeldioxyd und wird von Salpetersäure und Flußsäure aufgelöst.

Die Einwirkung von *Selen* auf amorphes Zirkonium verläuft weniger heftig: es entsteht ein schwarzgraues *Selenid*, das sich in starker Flußsäure fast vollständig auflöst.

Es bleibt jetzt noch die *chemische Natur* des amorphen Zirkoniums zu diskutieren. Die bisher mitgeteilten Tat-

[1]) Das amorphe Zirkonium läßt sich außerordentlich leicht zu gut zusammenhängenden Stücken pressen; es genügt dazu eine gewöhnliche Pastillenpresse für Molekulargewichtsbestimmungen.

[2]) Auch konz. Schwefelsäure und Salpetersäure greifen in der Kälte nicht merklich an.

Digitized by Google

sachen lassen sich allerdings mit dem Vorliegen eines Gemenges von fein verteiltem Metall mit Oxyd erklären. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß man es mit dem oft gesuchten Zirkonmonoxyd ZrO[1]) zu tun hat, welches als Abkömmling des zweiwertigen Zirkoniums dem Zirkoniumwasserstoff ZrH_2 an die Seite gesetzt werden könnte. Die inzwischen von Weiss und Neumann[2]) mitgeteilten Versuche über die Darstellung von amorphem Zirkonium aus Zirkonkaliumfluorid und *Natrium* scheinen zwar zunächst eine solche Annahme ganz auszuschließen, da sie ein 93,5 prozentiges Zirkonium erhielten. Auffallend bleibt aber, daß es Weiss und Neumann möglich war, ihr oxydhaltiges Zirkonium mit *Natrium* weiter zu reduzieren, obwohl Zirkondioxyd an sich durch Alkalimetalle nicht reduziert wird.[3]) Dieser Widerspruch würde sich lösen, wenn die oxydische Verunreinigung in Form von Suboxyd vorlag und dieses durch Natrium reduzierbar ist. Die Berzeliussche Methode sollte an sich ein sauerstofffreies Metall liefern, da nur mit sauerstofffreien Reagenzien gearbeitet wird; das Oxyd bildet sich also erst nachträglich bei den verschiedenen Operationen, bei denen — trotz aller Vorsichtsmaßregeln — der Einfluß von Luft und Wasser auf das fein verteilte Metall nicht verhindert werden kann. Diese langsame Oxydation könnte zunächst zur Bildung des Suboxydes[4]) führen. Gegen das Vorliegen eines Gemenges von Metall und Dioxyd könnte man an sich folgende Beobachtungen anführen:

1. Das amorphe Zirkonium reagiert mit Chlor weniger heftig, als das graue Metall, obwohl es viel feiner ver-

[1]) Dennis u. Spencer [Journ. am. chem. Soc. 18, 651 (1896)] sprechen das durch Einwirkung von Natrium auf Zirkonkaliumfluorid entstehende Produkt als ein Gemisch von Zirkonium und Zirkonmonoxyd an.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 65, 255 (1909).

[3]) Vgl. Weiss und Neumann, a. a. O., S. 248.

[4]) Unsere Präparate ergaben bei der Analyse einen Sauerstoffgehalt (15,8 Proz.), welcher dem für ZrO berechneten (15,0 Proz.) sehr nahe kommt.

Digitized by Google

teilt ist als letzteres (vielleicht wegen eines Oxydüberzuges).

2. Das amorphe Zirkonium leitet im Gegensatz zu der metallischen Modifikation den elektrischen Strom nicht.[1])

3. Die Dichte des amorphen Zirkoniums ist niedriger als die einer Mischung von fein gepulvertem grauem Metall und Dioxyd, dem man absichtlich eine ähnliche Zusammensetzung gegeben hat.[2])

Gegen das Vorhandensein eines Suboxydes sprechen andererseits folgende Tatsachen:

1. Die Bildung von Zirkoniumchlorid und Zirkondioxyd bei der Einwirkung von Chlor auf amorphes Zirkonium; ein Suboxyd läßt an sich bei dieser Reaktion lediglich die Entstehung eines Oxychlorides $ZrOCl_2$ voraussehen.[3])

2. Die Umwandlung des schwarzen amorphen Zirkoniums beim Erhitzen auf höhere Temperatur (im Hochvakuum) in das graue Metall, das sich durch das höhere spezifische Gewicht und die elektrische Leitfähigkeit zu erkennen gibt.

Besonders ausschlaggebend für die Beurteilung der chemischen Natur des amorphen Zirkoniums scheint mir die Tatsache zu sein, daß mitunter der Berzelius-Pro-

[1]) Das hochprozentige Zirkonium von Weiss und Neumann ist ein guter Leiter des Stromes, vermutlich aber erst nach den gewaltigen Drucken, denen das Material beim Pressen zu Stiften ausgesetzt war.

[2]) Das Gemenge enthielt der Analyse zufolge 41,18 Proz. freies Zirkonium und 58,02 Proz. Dioxyd und hatte das spezifische Gewicht 5,97, während unser amorphes Zirkonium die Dichte 3,8, dasjenige von Weiss und Neumann die Dichte 4,7 hat. Das spezifische Gewicht der künstlichen Mischung steht also demjenigen des regulinischen Metalles (6,4) viel näher als dem spezifischen Gewicht des amorphen Zirkoniums.

[3]) Das wasserfreie Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2$ ist nicht bekannt, es läßt sich auch nicht durch Entwässerung des Hydrates $ZrOCl_2 . 8H_2O$ darstellen, so daß wir die Realisierbarkeit der Reaktion $2ZrOCl = ZrCl_2 + ZrO_2$, die für die vorliegende Frage von Bedeutung ist, nicht prüfen konnten.

Digitized by Google

zeß — besonders bei Verwendung von Natrium als Reduktionsmittel und bei höheren Temperaturen — das *graue* metallische Zirkonium liefert. Dasselbe enthielt 93,4 Proz. Gesamtzirkonium bzw. 82,0 Proz. freies Zirkonium und hatte das spezifische Gewicht 5,82 (also mehr als eine Einheit höher als das 93 prozentige Präparat von Weiss und Neumann).

Wenn man das Fazit aus allen Beobachtungen zieht, so kommt man zu dem Schluß, daß das amorphe Zirkonium von dem eigentlichen Metall — abgesehen von den schwankenden Verunreinigungen durch Oxyd — lediglich dadurch unterschieden ist, daß es sich im Zustande außerordentlich großer Oberflächenentwicklung befindet, d. h. daß es die *kolloide* Form des Metalles darstellt, welche durch Behandlung mit Säuren leicht in das Hydrosol übergeht. Das aus diesem durch Koagulation entstehende Hydrogel stimmt in seinen allgemeinen Eigenschaften mit dem direkt nach dem Berzelius-Prozeß darstellbaren amorphen Zirkonium überein. Dieses geht durch Erhitzen im Vakuum in das Metall über, welches daher bei der Einwirkung von Alkalimetall auf Zirkonkaliumfluorid bei entsprechend erhöhter Temperatur auch direkt entstehen kann. Relativ niedrige Temperatur bei der Darstellung ist somit der Bildung von fein verteiltem Metall, d. h. von sogenanntem amorphem Zirkonium günstig. Die beiden Formen des Zirkoniums stehen demnach in demselben Verhältnis zu einander, wie das amorphe und das krystallisierte Silicium.[1])

6. Über die Reduktion des Zirkonoxydes mit Magnesium im Wasserstoffstrom;

(Nach Versuchen mit *J. Teletow.*)

Eine Wiederholung bzw. Modifikation der bekannten Versuche von Cl. Winkler[2]) und Dennis und Spencer[3])

[1]) Die Analogie ist sehr weitgehend, da das amorphe Silicium auch aus der entsprechenden komplexen Fluorverbindung mittelst Kalium entsteht, ebenfalls schwer in reinem Zustande zu gewinnen

Digitized by Google

erschien zur Vervollständigung unserer Kenntnisse des elementaren Zirkoniums angezeigt, da sich merkwürdigerweise $^1/_3$ des Oxydes der Reduktion entziehen soll. Winkler vermutete daher, daß dem Reaktionsprodukt das mehrfach erwähnte Suboxyd ZrO beigemengt sein könnte. Dennis und Spencer[3]) sind sogar der Meinung, daß bei der Reduktion von Zirkondioxyd mit Magnesium im wesentlichen Zirkonmonoxyd neben wenig Zirkonmetall entsteht, bleiben aber den Beweis für die Existenz dieses Monoxydes schuldig.[1])

Wir haben nun die Reduktionsversuche mit Magnesium in der Weise wieder aufgenommen, daß wir bei höherer Temperatur arbeiteten, als es bisher geschehen ist, und außerdem das zunächst erhaltene Produkt einer abermaligen Reduktion mit Magnesium unterworfen.

Die Versuche wurden in einem 1 m langen Eisenrohr ausgeführt, dessen Enden mit zwei Messingkapseln versehen waren, die als Kühler dienten, um die Gummistopfen vor der Wärmestrahlung zu schützen. Auf beiden Seiten befindliche Glashähne gestatteten nach Belieben im Vakuum oder im Wasserstoffstrom zu arbeiten. Das sorgfältig verriebene und getrocknete Gemisch von Zirkonoxyd und Magnesium wurde nicht in Porzellanschiffchen, sondern in langen Eisenschiffen erhitzt, um eine Verunreinigung mit Silicium zu verhüten. Die Reduktionsprodukte wurden zunächst mit Chlorammoniumlösung und dann mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt bis zum Verschwinden der Magnesiumreaktion. Schließlich wurde im Wasserstoffstrom bei 180° getrocknet.

---

ist, die Elektrizität nicht leitet und leicht kolloid in Lösung geht. Nur erfolgt hier die Umwandlung in die krystallisierte Form erst beim Schmelzpunkt des Siliciums.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 888 (1891).

[3]) Journ. amer. chem. Soc. **18**, 651 (1896).

[1]) Das angeblich beim Berzelius-Prozeß entstehende ZrO soll in verdünnter Salzsäure löslich sein.

Digitized by Google

1. 15 g Zirkonoxyd und 7,5 g Magnesium bei etwa 16 mm Druck $^1/_4$ Stunde auf helle Rotglut erhitzt.
   0,2138 g gaben 0,2328 ZrO_2, entsprechend 78,67 Proz. Gesamtzirkonium.
2. 12 g dieses Produktes mit 6 g Magnesium unter denselben Bedingungen abermals erhitzt.
   0,2085 g gaben 0,2320 ZrO_2, entsprechend 82,23 Proz. Gesamtzirkonium.
3. 15 g Zirkonoxyd und 7,5 g Magnesium wie oben 45 Minuten erhitzt.
   0,1180 g gaben 0,122 ZrO_2, entsprechend 76,79 Proz. Gesamtzirkonium.
   0,4471 g gaben 0,6050 ZrO_2, entsprechend 76,51 Proz. Gesamtzirkonium.
4. 12 g dieses Produktes mit 6 g Magnesium im Wasserstoffstrom geglüht.
   0,4725 g gaben 0,4985 ZrO_2, entsprechend 77,97 Proz. Gesamtzirkonium.
5. 15 g Zirkonoxyd und 8 g Magnesium 20 Minuten im Wasserstoffstrom auf helle Rotglut erhitzt.
   0,6275 g gaben 0,6620 ZrO_2, entsprechend 76,2 Proz. Gesamtzirkonium.
6. Produkt aus 5. abermals mit überschüssigem Magnesium im Wasserstoffstrom erhitzt.
   0,3285 g gaben 0,3535 ZrO_2, entsprechend 79,53 Proz. Gesamtzirkonium.

Die bei der zweiten Reduktion erhaltenen Rohprodukte waren in der Regel schon etwas pyrophorisch, so daß man sehr vorsichtig sein mußte, sobald der Inhalt der Schiffchen an die Luft kam. Alle Versuche, eine *dritte* Reduktion durchzuführen, scheiterten regelmäßig in diesem kritischen Augenblick. Mitunter gelang es zwar, das rohe Reduktionsprodukt in einen mit Wasserstoff gefüllten Exsiccator zu bringen, aber selbst nach eintägigem Stehen entzündete sich das Material unter gewaltiger Licht- und Wärmeentwicklung, sobald es für die Analyse an die Luft gebracht wurde.

Hieraus geht hervor, daß man durch eine zweite Reduktion den Gehalt am Gesamtzirkonium zwar etwas erhöhen kann, daß es aber nicht möglich ist, bis zu einem Suboxyd ZrO zu gelangen, welches fast 85 Proz.

Digitized by Google

Zr enthalten sollte. Für die Existenz eines Monoxydes haben sich somit auch auf diesem Wege keine Anhaltspunkte ergeben.[1])

Meinen Assistenten, den Herren Dr. H. Baumhauer, Dr. P. Kober, Th. Goost und Fräulein Dr. M. von Wrangell, die mich nacheinander bei den in den Abschnitten 1., 3., und 4. beschriebenen Versuchen auf das eifrigste unterstützt haben, danke ich auch an dieser Stelle für ihre Mitwirkung. Zugleich spreche ich der Kgl. bayrischen Akademie der Wissenschaften, welche mir die Mittel zur Beschaffung des elektrischen Vakuumofens bewilligte, meinen ergebensten Dank aus.

Straßburg, im Oktober 1912.

Zur Chemie des Chlorophylls.

Antwort an Hrn. R. Willstätter; von *L. Marchlewski.*

[Mitteilung aus dem mediz.-chemischen Laboratorium der Jagiellonischen Universität.]

(Eingelaufen am 28. November 1912.)

An dieser Stelle[2]) haben Willstätter und Isler meine neueren Arbeiten über Chlorophyll einer Kritik unterworfen und ihr Urteil in dem folgenden Satze zusammengefaßt: „Adoptiert doch Marchlewski Resultat für Resultat, Methode für Methode aus unseren Arbeiten, ohne die Quellen zu zitieren und beleuchtet er doch alle

[1]) Das Produkt der Einwirkung von Magnesium auf Zirkonoxyd besteht also lediglich aus einem Gemenge von Zirkoniumwasserstoff bzw. amorphem Zirkonium und unverändertem Zirkondioxyd.

[2]) Diese Annalen **390**, 269 (1912).

Digitized by Google

unsere Angaben und Ansichten mit dem Scheine, als habe er Fehler darin gefunden." Ich muß gestehen, daß ich genau dieselbe Ansicht über Willstätters Vorgehen und die Art der Abfassung seiner Mitteilungen gewonnen habe, und wenn ich mich bisher nirgends diesbezüglich geäußert habe, so geschah dies in der Überzeugung, daß der künftige Geschichtsschreiber der Chlorophyllchemie über die notwendige Objektivität verfügen und die Rolle der einzelnen Forscher richtig beurteilen wird. Angesichts des Angriffs von Willstätter kann ich jedoch nicht länger schweigen.

1. *Die Chlorophyllanfrage.* Als Willstätter ein angeblich neues Chlorophyllderivat unter dem Namen Phäophytin beschrieb, habe ich mit Hildt und Robel[1]) darauf aufmerksam gemacht, daß dasselbe nichts anderes sein kann als Chlorophyllan, welches unzählige Male durch Behandlung von Chlorophyllösungen mit Säuren erhalten wurde. Tschirch[2]) war wohl der erste, der die Entstehungsursache des Hoppe-Seylerschen Chlorophyllans auf die Wirkung von Pflanzensäuren zurückführte. Wenn nun auch die Art der Entstehung des Chlorophyllans sicher stand, so durfte und mußte ich noch im Jahre 1909 sagen: „bezüglich des Mechanismus der Chlorophyllanbildung ist man noch wenig aufgeklärt." Trotz entgegengesetzter Prätensionen Willstätters ist dieser Satz auch heute noch richtig. Dies ist allerdings im gegenwärtigen Augenblick nebensächlich, wichtig und abfällig zu beurteilen ist, daß W. durch die Einführung eines neuen Namens für eine altbekannte Substanz bei den nicht gut Orientierten den Eindruck erweckte, als ob er durch die Darstellung des „Phäophytins" etwas Neues in der Chlorophyllchemie gefunden hätte. Heute heißt es bei Willstätter und Isler[3]): „Chlorophyllan ist durch Pflanzensäuren zersetztes und bei der Behand-

[1]) Biochem. Z. **10**, 131 (1908).

[2]) Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1884.

[3]) a. a. O. S. 288.

Digitized by Google

lung mit Lösungsmitteln mehr oder weniger weitgehend allomerisiertes Chlorophyll. Es läßt sich nach der Methode von Hoppe-Seyler nicht rein erhalten, sondern nur aschehaltig und nur als Gemisch mit farblosen Stoffen." Das „Phäophytin", welches ich als identisch mit dem Chlorophyllan von Hoppe-Seyler und dem von E. Schunck beobachteten Niederschlag, welcher bei der Behandlung von Chlorophyllösungen mit Salzsäure entsteht, erklärte, entstand auch aus allomerisierten Chlorophyllösungen, gab es doch eine unheimlich große Anzahl von Phytochlorinen und Phytorhodinen, folglich hatte ich, der obige Satz Willstätters beweist das, mit meinen Äußerungen recht. Willstätter adoptiert *mein* Resultat. Daß Chlorophyllan nach der Hoppe-Seylerschen Methode nicht aschenfrei zu gewinnen war, ist nebensächlich, denn es gelang mir[1]), durch Anwendung der Umscheidungsmethode von Schunck die aschehaltigen Substanzen des Chlorophyllans zu entfernen. Von farbigen Verunreinigungen enthält es stets Phyllocyanin, dessen Vorhandensein auf die Wirkung der Pflanzensäuren bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist. Das bestätigen jetzt auch Willstätter und Isler indirekt, indem sie im Chlorophyllan Hoppe-Seylers eine geringere Phytolzahl konstatieren. Aus den neueren Ausführungen von Willstätter[2]) zu schließen, macht er nun einen Unterschied zwischen Phäophytinen überhaupt, solchen, welche aus allomerisierten Chlorophyllösungen entstehen, und solchen, welche aus unveränderten gebildet werden. Erstere wären demnach komplizierter, letztere einfacher zusammengesetzt. Aber auch dann wäre kein Grund vorhanden, den Namen „Chlorophyllan" über Bord zu werfen. Das fortgesetzte Studium des Problems hat Methoden ergeben, die es ermöglichten, das Chlorophyllan frei von anderen Substanzen zu erhalten. Dasselbe ge-

[1]) Biochem. Z. **10**, 144 (1908).
[2]) Diese Annalen **382**, 133 (1911).

Digitized by Google

schah mit unzähligen anderen Pflanzenstoffen und niemandem fällt es ein die Namen derselben abzuändern, je nachdem ein immer höherer Reinheitsgrad derselben erreicht wird. Manchmal steht Willstätter auf demselben rationellen Standpunkt.[1]). Hoppe-Seyler wird von ihm mit Recht zu den Mitentdeckern des Phylloporphyrins gezählt, trotzdem er das Spektrum desselben unrichtig angab und trotzdem er es stickstofffrei fand (in Wirklichkeit enthält es über 10 Proz. N).

Endlich kann ich nicht unterlassen, besonders im Hinblick auf die Willstättersche Gegenüberstellung meiner Resultate und der Tswettschen, hervorzuheben, daß letzterer Autor genau zu derselben Ansicht wie ich über das Chlorophyllan und Phäophytin gelangte. Tswett[2]) äußert sich wie folgt: „Phäophytin ist folglich prinzipiell identisch mit dem Chorophyllan von Hoppe-Seyler und der Unterschied in der Zusammensetzung beider wird wahrscheinlich dadurch erklärt, daß die Präparate von H.-S. durch Phosphatide und Chlorophyll β verunreinigt waren.“ Willstätter muß doch diese Ansicht Tswetts bekannt gewesen sein.

2. *Reinigung des Chlorophyllans.* Willstätter glaubt die Chlorophyllchemie durch eine neue Methode der Reinigung von Präparaten bereichert[3]) zu haben, indem er ihre chloroformische konz. Lösung mit Alkohol versetzt, eine Abscheidung erhält und diese Prozedur einigemal wiederholt. Er nennt diese „neue“ Methode Umscheidung. In Wirklichkeit wurde diese Methode längst vorher von E. Schunck[4]) bei dem Phylloxanthin angewandt. Hier adoptiert Willstätter Schuncks Resultat ohne Quellenangabe.

3. *Einheitlichkeit des Chlorophyllans.* Das Chlorophyllan habe ich von jeher für uneinheitlich gehalten und diese

[1]) Diese Annalen **358**, 214 (1907).

[2]) Chromophylle des pflanzlichen und tierischen Reiches. Warschau 1910, S. 241.

[3]) Diese Annalen **354**, 221 (1907).

[4]) Proc. Royal Soc. **50**, 306 (1891).

Digitized by Google

Ansicht besonders Bode gegenüber verteidigen müssen.[1]) Ich hielt es für ein Gemisch von E. Schuncks Phylloxanthin und Phyllocyanin. Daher habe ich mich mit ihm nicht näher beschäftigt, auch niemals vorher analysiert. Im Gegensatz hierzu sprach Willstätter es für einheitlich an und analysierte Chlorophyllane verschiedener Pflanzen. Später[2]) habe ich meine Ansicht dahin abgeändert, und zwar zum Teil unter dem Einfluß der Untersuchungen von Tswett, daß das Chlorophyllan ein Gemisch von den ersten Umwandlungsprodukten der beiden Chlorophylle ist und, falls in der Wärme nach Hoppe-Seyler dargestellt, auch von Phyllocyanin. Den direkten Beweis der Uneinheitlichkeit habe ich dadurch erbracht, daß ich das Chlorophyllan auf chemischem Wege in seine Bestandteile zerlegte.[3]) Willstätter[4]) kam später zu derselben Ansicht, ohne *mein* Resultat zu erwähnen. Ich habe weiterhin mit Malarski nachgewiesen[5]), daß das Allochlorophyllan phytolhaltig ist, und da es ebensoviel Phytol enthielt als das Gemisch, den Schluß gezogen, daß beide Chlorophyllane phytolhaltig sind und daß die Konstanz der Phytolzahl nicht für Willstätters Annahme der Einheitlichkeit des Chlorophyllans sprechen kann. Ich habe zum erstenmal in einem einheitlichen Derivat des Chlorophylls die Phytol- und Methoxylzahl ermittelt. Alles dies muß Willstätter bekannt gewesen sein, aber trotzdem er meine obigen Resultate später adoptierte, gab er die Quelle nicht an.

4. Ganz unrichtig ist die Willstättersche Behauptung, nach welcher ich meine Ansichten bezüglich des Phyllocyanins und Phylloxanthins auf seine Beobachtungen über die Phytochlorine und Phytorhodine gestützt haben soll. Schon im Jahre 1909, also zur Zeit, als W.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **59**, 330 (1898); [2] **61**, 47 (1899).
[2]) Biochem. Z. **10**, 166 (1908).
[3]) Biochem. Z. **21**, 529 (1909).
[4]) Diese Annalen **380**, 177 (1911).
[5]) Biochem. Z. **35**, 413 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1705 (1911).

Digitized by Google

noch an die Einheitlichkeit seines Phäophytins glaubte, habe ich das Phyllocyanin als Derivat des Chlorophyllans (Neochlorophyllans) betrachtet, ebenso habe ich schon im Jahre 1909[1]) behauptet, daß Allochlorophyllan unter der Einwirkung von konz. Salzsäure Phylloxanthin bildet, und daraus folgt, daß ich nicht, wie Willstätter angibt, unter Phyllocyanin und Phylloxanthin ihrer Entstehung nach unvergleichbare Substanzen meinte. Im Gegenteil, ich sprach von dem folgenden Schema:

Chlorophyllan (Neochlorophyllan)	Allochlorophyllan
↓	↓
Phyllocyanin	Phylloxanthin

Andererseits sprach ich auch von Schuncks Phylloxanthin, von dem ich nachwies, daß es mit dem Allochlorophyllan in den Hauptzügen identisch ist.[2]) Das Schunckssche Phylloxanthin ist natürlich vollkommen verschieden von dem Salzsäureumwandlungsprodukt des Allochlorophyllans, mit dem es nur ganz ähnliche spektrale Eigenschaften teilt.

Außerdem hat Willstätter übersehen, daß seine Ansichten über Phytochlorine und Phytorhodine für mich schon aus *dem* Grunde nicht als Direktive gelten konnten, daß er den Namen Phytorhodine fälschlich gleichzeitig für Abkömmlinge des Neo- und Allochlorophylls benutzt. Ich habe mit Koźniewski[3]) gezeigt, daß einige sogenannte Phytorhodine als Abkömmlinge des Phyllotaonins aufzufassen sind, und Phyllotaonin konnte ich bis jetzt nur aus dem Neochlorophyll erhalten.

Die spektralen Eigenschaften des Allochlorophyllans habe ich zum erstenmal richtig beschrieben, und meine Beobachtungen gegen die Angriffe von Tswett verteidigen müssen.[4]) Willstätter[5]) fand durchaus das näm-

[1]) Biochem. Z. **21**, 532 (1909).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 24 (1911).
[3]) Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1908**, 247.
[4]) Biochem. Z. **7**, 282 (1907); **21**, 531 (1909).
[5]) Diese Annalen **385**, 173 (1911).

Digitized by Google

liche Resultat wie ich, lobt dabei die Befunde von Tswett und erwähnt mit keinem Worte *meine* richtigen Angaben.

5. Willstätter behauptet, die Methode von Malarski und mir zur Trennung des Allochlorophyllans vom Neochlorophyllan benutze die komplexen Zinkverbindungen, welche von Willstätter und Hocheder entdeckt worden sein sollen. Zunächst ist hervorgehoben, daß die Metallverbindungen des Chlorophyllans schon bekannt waren, ehe wir beide (W. und ich) an Chlorophylluntersuchungen überhaupt dachten. Willstätter adoptiert hier eine Entdeckung von Tschirch.[1]) Sodann ist hervorzuheben, daß weder die Art des Vorgehens von Tschirch, noch diejenige seiner Nachahmer bei der Darstellung solcher Metallverbindungen sich für den gegebenen Zweck eignen. Malarski und ich wandten hier eine eigenartige Methode von Schunck[2]) an, welche auf der Behandlung von Chlorophyllderivaten mit $Zn(OH)_2 + CO_2$ beruht. Schunck wandte diese Methode beim Phyllocyanin an.

Merkwürdig ist, wie Willstätter und Isler die von uns gegebene Vorschrift der Darstellung des Allochlorophyllans ausführen. Sie erhielten in der Tat das Allochlorophyllan, welches aber „noch wenig von der Komponente a (Neochlorophyllan) enthielt". Warum sie das Verfahren nicht laut Vorschrift nochmals anwandten, um dieses „Wenig a" zu entfernen, geben sie nicht an. Das von ihnen dargestellte Präparat enthielt außerdem Zink, was nur beweist, daß sie bei der Ausführung des Verfahrens unrichtig vorgingen. Die Anwesenheit einer Zinkverbindung würde sich sofort durch die grüne Farbe und das Spektrum verraten. Mit der Nacharbeitung dieses Verfahrens hatte W. ebensowenig Glück wie mit dem des Phyllohämins, welches nach seiner Ansicht „noch nicht möglich ist darzustellen"[3]), welches aber tatsäch-

[1]) Untersuchungen über das Chlorophyll, 1884, S. 60.

[2]) Proc. Roy. Soc. **240**, 348 (1885).

[3]) Diese Annalen **371**, 50 (1909).

Digitized by Google

lich von jedem auch Ungeübten leicht dargestellt werden kann. Das Mißglücken der Reindarstellung des Allochlorophyllans nach meiner Methode ist um so auffallender, als die von mir erhaltenen spektralen Werte von W. bestätigt werden[1]) (allerdings ohne Quellenangabe), sowie daß die von mir und meinen Mitarbeitern vor längerer Zeit gewonnenen analytischen Resultate ebenfalls bestätigt werden, aber auch ohne Quellenangabe. Im Jahre 1910 gab ich mit Malarski[2]) an: 74,03 Proz. C, 8,50 Proz. H, 5,87 Proz. N, 2,03 Proz. OCH_3. Im Jahre 1911 fand ich mit Marszałek[3]) an anderen Präparaten, welche aus Allochlorophyllan-reicheren Rohchlorophyllanen gewonnen waren:

73,63—73,77 Proz. C, 8,27—8,35 Proz. H, 6,28 Proz. N, 6,42 Proz. N, 3,15 Proz. OCH_3, 2,95 Proz. OCH_3.

Im laufenden Jahre[4]) gaben nun Willstätter und Isler auch Analysen des Allochlorophyllans (ihrer Phäophytinkomponente b), welches aber bei 105° getrocknet war, während unsere Präparate bei gew. Temp. im Vakuum trockneten. Sie fanden 74,39—74,75 Proz. C, 7,78—8,42 Proz. H, 6,15—6,42 Proz. N, 3,08—3,29 Proz. OCH_3, also Werte, die mit Ausnahme der C-Werte gut mit den unserigen übereinstimmen.

Hätten unsere Präparate Zink enthalten, dann wäre die Übereinstimmung sicherlich weniger gut. Unsere Methode hat nur einen Nachteil, auf den besonders aufmerksam gemacht wurde: bei ihrer Anwendung kann wahrscheinlich nicht vermieden werden, daß ein geringer Teil des Phytols abgespalten wird. Wir fanden im Jahre 1911 30,75—32,85 Proz., während Willstätter und Isler 31,9—33,1 Proz. ermittelten. Auf Grund dieser Zusammenstellung wäre es aber gewagt, unsere Methode als so viel schlechter hinzustellen, wie dies

[1]) Diese Annalen **385**, 173 (1912).
[2]) Biochem. Z. **27**, 353 (1910).
[3]) Biochem. Z. **35**, 413 (1911).
[4]) Diese Annalen **390**, 336 (1912).

Digitized by Google

Willstätter tut. Der Vorwurf „Resultat für Resultat" anderer zu benutzen, trifft also nicht mich, sondern Willstätter.

6. Das Phyllogen und das Phäophytin, also auch Chlorophyllan, sind absolut identisch. Die Fällung des Phyllogens aus alkoholischen Lösungen frischer Blätter von Ficus repens kann nahezu quantativ sein und von der Zusammensetzung der Rohlösung wird es natürlich abhängen, inwieweit die Salzsäurefällung rein ist und welchem Reinigungsverfahren sie unterworfen werden muß. Daß sie durch Pflanzenfette verunreinigt sein kann, ist selbstverständlich. Dasselbe kann aber beim „Phäophytin" auch passieren. Dies beobachtete ich besonders bei Verarbeitung von mit heißem Alkohol aus getrockneten Blättern bereiteten Extrakten, die für Na-Licht einen Extinktionskoeffizient von über 20 zeigen.

Die Anwendung getrockneten Materials anstatt frischen ist übrigens keineswegs Willstätters selbständige Erfindung, wie er dies angibt. Getrocknete Blätter von Isatis tinctoria haben wir mit Schunck häufig angewandt, jedoch nicht publiziert. Aber Hansen[1]) hat seine Methode ausführlich genug beschrieben. Willstätter erwähnt Hansens Verfahren mit keinem Worte.

7. Die Entdeckung des Magnesiums im Chlorophyll wird Willstätter zugeschrieben. Ich selbst halte die diesbezügliche Publikation W.'s für die wichtigste der ganzen Reihe. Aber selbständig ist dieselbe ebensowenig wie viele andere oben erwähnte Entdeckungen W. s. Daß Kohl[2]) in einer, allerdings von Fehlern strotzenden, Mitteilung das Chlorophyll als Magnesiumsalz hinstellte und die Umwandlung, welche es unter dem Einfluß von Säuren erfährt, auf die Abscheidung des Magnesiums zurückführt, erwähnt Willstätter mit keinem Worte. Kohl sagt wörtlich: „Da Chlorophyll in Verbindung mit Magnesium in der Pflanze enthalten ist und ein

[1]) Die Farbstoffe des Chlorophylls. Darmstadt 1889.

[2]) Bot. Centralbl. **73**, 423 (1898).

Digitized by Google

Magnesiumsalz des Chlorophylls, abgesehen von der Löslichkeit, bei Einwirkung von Salzsäure sich kaum anders verhält, als ein Kaliumsalz, so durfte man auch nicht die Entstehung eines neuen Körpers erwarten, wenn man Salzsäure auf die Lösung eines Kaliumsalzes des Chlorophylls wirken läßt." (Den Fehler, den Kohl hier macht, und den ich bekämpfte, war, daß er die Einwirkungsprodukte der Salzsäure auf Chlorophyll und Alkachlorophyll für identisch ansah.) War es nicht notwendig, in der Willstätterschen Arbeit diese Quelle zu zitieren?

8. Im Jahre 1873 erschien die Arbeit von Sorby, durch welche die Anwesenheit zweier Chlorophylle in den Pflanzen sichergestellt wurde; diese Arbeit wurde durch C. A. Schunck und mich[1]) aus der Vergessenheit wieder ans Licht gebracht und bestätigt. Trotzdem schrieb im Jahre 1907 Willstätter[2]): „es scheint, daß es nicht einen bestimmten Stoff Chlorophyll, sondern eine Klasse von analogen Chlorophyllen gibt." War er unter diesen Umständen berechtigt, später von Étard zu sagen, er hätte die Vielfältigkeit der Chlorophylle ins Absurde gezogen und dabei nicht zu erwähnen, daß längst zuvor E. Schunck und ich[3]) auf die Unhaltbarkeit der Ansichten Étards hingewiesen haben?

Ich habe bereits darauf hingewiesen[4]), daß die Kritik von Willstätter, welche sich auf die Reindarstellung des Chlorophylls nach Sorby und C. A. Schunck und mir bezieht, unberechtigt ist. Ich habe an dieser Kritik rügen müssen, daß W. die physikalischen Eigenschaften des reinen Karotens bei der Betrachtung von Lösungen desselben in Gemischen mit anderen Substanzen als ausschlaggebend auffaßt. Daß mein Standpunkt berechtigt war, zeigt jetzt Willstätter selbst an

[1]) Trans. chem. Soc. **77**, 1080 (1900).
[2]) Diese Annalen **290**, 306 (1896).
[3]) Diese Annalen **288**, 212 (1895).
[4]) Die Chemie der Chlorophylle usw., Braunschweig 1909. S. 52.

Digitized by Google

einem anderen Beispiel; er zeigt ähnlich wie Tswett, daß, während Chlorophyll seinen Lösungen in Alkohol durch Petroläther entzogen werden kann, das rein dargestellte Chlorophyll in Petroläther sehr schwer löslich ist. Wollte man daher auf diese Eigenschaft des reinen Chlorophylls gestützt etwas über das Kraussche Entmischungsverfahren voraussagen, so würde man Fehler begehen. Daß das nach Sorby bzw. C. A. Schunck und mir dargestellte Chlorophyll (Neochlorophyll) farblose Substanzen beigemengt enthalten konnte, haben wir selbst hervorgehoben. Daß es aber sonst reiner war, d. h. keine farbigen Beimengungen enthielt, im Gegensatz zu dem Willstätter-Islerschen, folgt daraus, daß das nach dieser Methode gewonnene Produkt nach der Behandlung mit Säuren kein Band bei λ 637—632, wie ich mit C. A. Jacobson[1]) fand, aufweist, während die genannten Autoren ein solches fanden. Das Problem der Reindarstellung des Neochlorophylls hat auch Willstätter noch nicht gelöst.

10. Das Verhältnis der beiden Chlorophyllkomponenten betrachten Willstätter und Isler[2]), ähnlich wie Tswett[3]), für konstant. Während aber die ersteren mit Hilfe ihrer Methode zu den Zahlen Neochlorophyll : Allochlorophyll = 2 (bis 3) : 1 gelangen, gibt Tswett das Verhältnis 5 : 1. Ich habe früher[4]) dasselbe Problem in Angriff genommen und bin ähnlich wie Sorby[5]) zu dem Resultat gelangt, daß das genannte Verhältnis nicht konstant ist, sondern von verschiedenen noch nicht ermittelten Faktoren abhängig ist (etwa klimatische Verhältnisse, Standort, Alter der Pflanze usw.).

---

[1]) Biochem. Z. **39**, 174 (1912); **40**, 296 (1912).

[2]) a. a. O.

[3]) Chromophylle usw. Warschau 1910. Ber. d. d. bot. Ges. **25**, 397 (1907).

[4]) Biochem. Z. **35**, 413 (1911) XI. Vgl. auch Abhandl. IV, ebenda **21**, 524 (1909).

[5]) Proc. Roy. Soc. **21**, 442 (1873).

Digitized by Google

Später habe ich dasselbe Problem mit Prof. C. A. Jacobson[1]) untersucht. Die Methode bestand darin, daß gleiche Mengen verschiedenartiger Blätter mit dem gleichen Quantum siedenden Alkohols übergossen, und nach halbstündigem Rühren bei 300 Atmosphären gepreßt wurden. Die Extrakte wurden in gleicher Art auf Chlorophyllan verarbeitet und dasselbe direkt im Violett und Ultraviolett spektrographisch untersucht. Da das Allochlorophyllan sich vom Neochlorophyllan höchst charakteristisch spektroskopisch unterscheidet, so kann durch das Studium der photographischen Platte die Menge der beiden Komponenten direkt abgelesen werden. In diesem Teil ist die Methode demnach unvergleichlich zuverlässiger als die Methode von Willstätter, der das gewonnene Chlorophyllan erst verseift und dann die Verseifungsprodukte beider Chlorophyllane durch Säuren verschiedener Konzentration trennt und colorimetrisch ermittelt. Dadurch wird eine Reihe von Versuchsfehlern eingeführt, die Willstätter übrigens auch selbst kritisch beleuchtet. In der geschilderten Form hat die Methode von Jacobson und mir jedoch eine Fehlerquelle, nämlich die, daß die angewandte Extraktionsmethode nicht das ganze Chlorophyllmaterial überliefert. Die von uns gezogenen Schlüsse wären daher nur dann zuverlässig, wenn die beiden Chlorophyllkomponenten in gleichem Verhältnis herausgelöst werden.

Unter den eingehaltenen Bedingungen scheint dies tatsächlich der Fall zu sein, denn wenn man das entgegengesetzte annehmen wollte, so würde man in Anbetracht des von uns erhaltenen Resultates, daß in manchen Fällen im Chlorophyllan das Allo- in anderen das Neochlorophyllan vorwiegt, schließen müssen, daß je nach dem Pflanzenmaterial einmal Neo-, einmal Allo-

---

[1]) Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1912**, 28 und 104. Biochem. Z. **39**, 174 (1912); **39**, 296 (1912).

Digitized by Google

chlorophyll leichter gelöst wird. Außerdem ist hervorzuheben, daß die auffälligen Fälle durch das *Überwiegen* des Allochlorophylls charakterisiert waren, und nach Willstätter soll Allochlorophyll viel schwerer löslich sein als Neochlorophyll.

Um jedoch die Methode von derartigen Zweifeln zu befreien, haben wir sie noch in anderer Form angewandt[1]), was Willstätter nicht erwähnt. Unsere Methode ist so leistungsfähig, daß sie das Verhältnis der beiden Komponenten auch bei Anwendung nur eines Blattes bestimmen läßt. Das Herauslösen des ganzen Chlorophyllfarbstoffes aus einem Blatte mit siedendem Alkohol macht dann natürlich keine Schwierigkeiten.

Die Leistungsfähigkeit der ersten Methode habe ich übrigens neuerdings nachgeprüft. Es hat sich gezeigt, daß man ganz gleiche Resultate erhält, wenn man dasselbe Pflanzenquantum mit der gleichen, doppelten oder dreifachen Alkoholmenge extrahiert.[2])

Übrigens ist aus der Publikation Willstätters nicht zu ersehen, daß das nach seiner Methode erhaltene Resultat von dem unsrigen so grundverschieden ist. Willstätter bezeichnet allerdings (S. 310) mit gesperrtem Druck das genannte Verhältnis als annähernd konstant; gleich darauf heißt es aber: „Wir können nämlich aus den ermittelten Zahlen nur folgern, daß keine bedeutenden Differenzen vorkommen, aber wir können daraus weder den sicheren Schluß ziehen, daß überhaupt Schwankungen auftreten, noch etwa, daß überhaupt keine Schwankungen auftreten."

Größere Schwankungen kommen, wie aus meinen und mit Jacobson ausgeführten Untersuchungen zu folgern ist, in der Tat nur selten vor. Man beobachte z. B. die Photographien der Chlorophyllane in den Ar-

---

[1]) Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1912**, 111, und Bioch. Z. **40**, 302 (1912).

[2]) Hierüber ausführlich an anderem Orte.

Digitized by Google

beiten mit Hildt und Robel[1]) und mit Jacobson[2]), viele erscheinen ganz identisch. Erst die Untersuchung der Acer-Arten (und auch nicht immer und nicht bei allen) gab uns frappante Beweise der Inkonstanz des Verhältnisses des Neo- zum Allochlorophyll. — Die Fehler in dieser Angelegenheit liegen wiederum völlig auf Seite Willstätters, und was fehlerfrei ist, ist alt, meinen und meiner Mitarbeiter Arbeiten entnommen.

11. Wenn es eines noch drastischeren Beweises benötigt, daß der Vorwurf, „Angaben und Ansichten werden mit dem Scheine beleuchtet, als wären Fehler darin gefunden worden", nicht mich, sondern Willstätter trifft, mag die Geschichte des Phylloporphyrins erwähnt werden. Willstätter hat unsere Arbeit (Schuncks und meine) nachgemacht unter Benutzung eines anderen Ausgangsmaterials. Er isolierte[3]) dabei eine Substanz, die in allen Eigenschaften mit unserem Phylloporphyrin identisch ist, er gab ihm die Formel $C_{32}H_{34}N_4O_2$, ohne zu erwähnen, daß dieselbe von uns stammt[4]), und nannte sie dann anders — Pyrroporphyrin. Der einzige Grund hierfür war der, daß nach Willstätter die Substanz nicht wie wir erwähnen, beim Verdünnen ihrer Lösung in konz. Salzsäure gelöst bleibt, sondern als Chlorhydrat niedergeschlagen werden soll. Gleichzeitig wird aber angegeben, daß die Substanz in $1^1/_2$ proz. HCl löslich ist. (Ich selbst halte übrigens die 1prozentige HCl-Säure für das α-Phylloporphyrin charakteristisch. Bei der Ermittlung der Säurezahlen hat Willstätter nicht nur bei dieser Substanz geirrt. Hat er doch für das Alloporphyrin zuerst die Zahl 6—7 proz. HCl und neuerdings 3—4 proz. angegeben.[5]))

Meine Angabe, daß das Phylloporphyrin sehr leicht

[1]) Bioch. Z. **10**, 131 (1908).
[2]) Bull. de l'Acad. de Sciences de Cracovie **1912**, 28, 104.
[3]) Diese Annalen **371**, 33 (1909).
[4]) Diese Annalen **284**, 95 (1894).
[5]) Diese Annalen **358**, 245 (1908); **371**, 91 (1909).

Digitized by Google

mit Chlor und Eisen verbunden werden kann unter Bildung einer Substanz, die dem Hämin täuschend ähnlich ist, hat Willstätter[1]) mit dem folgenden Satz beleuchtet: „Es erscheint daher noch nicht möglich von einem der Porphyrine aus dem Chlorophyll zu einer dem Hämin so ähnlichen Verbindung zu gelangen, wie sie Zaleski aus Mesoporphyrin durch Einführung von Eisen hergestellt hat.“ Inzwischen habe ich mit Robel[2]) Phyllohämin in etwas größerem Maßstabe dargestellt und analysiert.

Die Kontroverse bezüglich der Zinkverbindung des Phylloporphyrins will ich hier nicht nochmals wiederholen, die Entgegnung Willstätters[3]) ist für meine Zwecke illustrierend genug.

12. Willstätter bediente sich neuerdings der Lactamformulierungen, um gewisse Erscheinungen am Chlorophyll zu erklären. Piloty[4]) ist der Ansicht, daß dieselben seiner Arbeit über den Blutfarbstoff entliehen sind. Vielleicht aber auch einer Chlorophyllarbeit von mir und Koźniewski[5]) über das Allophyllotaonin (Anhydro-β-phyllotaonin[6]). Jedenfalls durfte erwartet werden, daß Willstätter erwähnen würde, daß die Lactamkonzeption in der Chlorophyllchemie bereits vor ihm zur Anwendung gelangte.

13. Ich habe zwei Fehler in der Chlorophyllchemie begangen. Der eine bezog sich auf die vermeintliche Umwandlung des Phylloxanthins in Phyllocyanin, der zweite auf das Alkachlorophyll. Der erste wurde wahrscheinlich dadurch veranlaßt, daß ich damals noch nicht wußte, wie man das Phylloxanthin Schuncks ganz frei von Phyllocyanin darstellen kann. Der zweite rührte

[1]) Diese Annalen **371**, 50 (1909).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 816 (1912).
[3]) Diese Annalen **372**, 253 (1910).
[4]) Diese Annalen **388**, 329 (1912).
[5]) Diese Annalen **355**, 216 (1907).
[6]) Biochem. Z. **42**, 219 (1912).

Digitized by Google

davon her, daß ich die Widerstandsfähigkeit des Alkachlorophylls Säuren gegenüber überschätzte. *Trotzdem ich den Fehler bezüglich des Phylloxanthins rechtzeitig selbst in einer mit Koźniewski publizierten Arbeit korrigierte*[1]), wurde er nachträglich von Tswett und von Willstätter nach allen Seiten ausgenutzt.

Es entspricht nicht den Tatsachen, wenn Willstätter behauptet, ich hätte die Verdienste Stokes im scharfen Gegensatz zu Tswett nicht gewürdigt. In meiner Monographie[2]) sage ich wörtlich: „Als weiteres wichtiges Resultat dieser Forschungen ergab sich, daß Stokes'[3]) zu kurze Publikation über die Bestandteile roher Pflanzenextrakte einen Kern der Wahrheit enthält, daß nämlich außer dem eigentlichen Chlorophyll noch andere Farbstoffe in Erwägung zu ziehen sind, welche Absorption roter Strahlen verursachen, ein Ergebnis, welche durch die weit späteren Untersuchungen des einen dieser Begleiter des Chlorophylls vollauf bestätigt gefunden wurde." Willstätters Äußerung ist in der Tat unbegreiflich. Daß ich anfänglich Stokes' Ansichten über das Phylloxanthin nicht anerkannte, war ein Irrtum, *aber gegenwärtig bin ich der einzige, der durch direkte chemische Methoden die Richtigkeit von Stokes' Annahme bewiesen hat, indem ich zeigte*[4]), daß diese Substanz in der *Hauptsache mit dem Allochlorophyllan, also einem Abkömmling des Allochlorophylls, identisch ist.*

Im scharfen Streit war ich mit Tswett wegen seinen Publikationen über Chlorophyll, welche vor dem Jahre 1907 von ihm publiziert wurden. Ich war nicht der einzige, der dieselbe kritisieren mußte, und von diesen Arbeiten ist zurzeit nicht viel übrig geblieben. Daß ich mich anfänglich reserviert gegen die im Jahre

[1]) Biochem. Z. **3**, 305 (1606).
[2]) Brühl-Roscoe-Schorlemmer Band VIII, 847 (1901).
[3]) Proc. Roy. Soc. **13**, 145 (1864).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 24 (1912).

Digitized by Google

1907 publizierten Arbeiten von Tswett verhielt, ist unter diesen Umständen begreiflich.

14. Nicht nur das Allochlorophyllan wurde im hiesigen Laboratorium früher beschrieben. Das Neochlorophyllan haben Jacobson und ich[1]) nach zwei verschiedenen Methoden gewonnen, und zwar als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phylloxanthins von Schunck und des Phyllocyanins und aus dem Neochlorophyll, welches wir nach der modifizierten Sorbyschen Methode gewannen. Willstätter erwähnt diese Tatsache nicht.

15. Ich habe gelegentlich die von Willstätter angegebene verfeinerte Fremysche Methode zur Trennung von Chlorophyllderivaten benutzt und auch zeigen müssen (im Falle der Porphyrine mit J. Robel[2])), daß dieselbe Schritt für Schritt durch ausgiebige spektroskopische Beobachtungen kontrolliert werden muß, da sonst Fehler begangen werden, wie das Willstätter beim β-Phylloporphyrin[3]) passierte. Ich habe selbstverständlich die Methode als die Willstättersche anerkannt. Gegen die Benutzung derselben meinerseits kann doch Willstätter schwerlich etwas einzuwenden haben, man sollte das Gegenteil annehmen. Habe ich doch nicht protestiert, als Willstätter meine Hauptresultate, die ich neben den Untersuchungen von E. Schunck als das Fundament der modernen Chlorophyllforschung ansehen darf, nämlich den Nachweis des Zusammenhanges des Chlorophylls mit der Pyrrolchemie, die Gewinnung des Hämopyrrols von Nencki und Zaleski aus demselben, der Hämatinsäure von Küster, den Beweis der innigen Beziehung der Chlorophyllchemie zur Blutfarbstoffchemie, zum Ausgangspunkt seiner Untersuchungen machte.

[1]) Biochem. Z. **40**, 296 (1912).
[2]) Diese Annalen **388**, 63 (1912) und Biochem. Z. **39**, 6 (1912).
[3]) Biochem. Z. **39**, 6 (1912)

Digitized by Google

Über die künstlichen Kautschuk-Arten;

von *C. Harries.*

[II. Abhandlung.]

(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

(Eingelaufen am 12. November 1912.)

Ehe ich zur Behandlung der Resultate meiner experimentellen Untersuchung übergehe, möchte ich mich mit denjenigen Publikationen verschiedener Forscher beschäftigen, die an meiner früheren Abhandlung etwas auszusetzen gehabt haben, soweit ich persönlich von ihrem Inhalt habe Kenntnis nehmen können.

Anmerkung. Seit dem Erscheinen meiner letzten Abhandlungen[1]) über den obengenannten Gegenstand sind nur etwa 2 Jahre verflossen und doch haben diese Abhandlungen eine merkwürdige literarische Tätigkeit ausgelöst. 10 Jahre glaubte ich, fast allein das Gebiet des Kautschuks bearbeiten zu dürfen, bis ich mit einmal erfahre, daß allerorten schon Chemiker vor mir dieselben Probleme bearbeitet hatten. Allerdings setzte die Publikation erst ein, als ich in meinem Vortrag in Wien 1910 von eventuellen praktischen Erfolgen gesprochen hatte. Aber auch diese Wirkung meines Vortrages wäre nur zu begrüßen, wenn dabei nicht wenig erfreuliche Erscheinungen aufgetreten wären, die man wohl früher auf anderen Gebieten kaum in dem Maße erfahren hat; nämlich das Hineintragen nationalistischer Motive in die wissenschaftliche Arbeit und die Erörterung wissenschaftlicher Prioritätsfragen in der breiten Tagespresse oder in Journalen, die sonst nicht zu Publikationen herangezogen werden.

Hier muß ich allerdings einen Teil der Schuld den Herren Fachreferenten beimessen, die in Wiedergabe wissenschaftlicher Vorträge in der Tagespresse manchmal recht unvorsichtig sind.

Was soll ich dazu sagen, wenn heute in irgend einer Zeitung breit auseinandergesetzt wird, englische Chemiker hätten, wie Perkin jun. vorgetragen habe, 6 Monate früher als ich den Natrium-Kautschuk entdeckt. Man kann sich doch nicht in einen

[1]) Gummizeitung **24**, Nr. 25 (1910); diese Annalen **383**, 159 (1911).

Digitized by Google

Prioritätsstreit über eine wissenschaftliche Frage in der Tagespresse einlassen!

Wenn heute russische und englische Chemiker sich bemühen, die Priorität der Entdeckungen auf dem Gebiete des Kautschuks mit besonderer Betonung als russische oder englische hinzustellen, so sehe ich darin ein bedauerliches Abweichen von den Gepflogenheiten der Gelehrten früherer Generationen, die Wissenschaft als international zu betrachten.

C. B. Lebedew.

Gegen die experimentellen Befunde der tüchtigen Arbeit von Lebedew habe ich nichts einzuwenden, ebenso sind seine theoretischen Schlußfolgerungen einwandfrei.

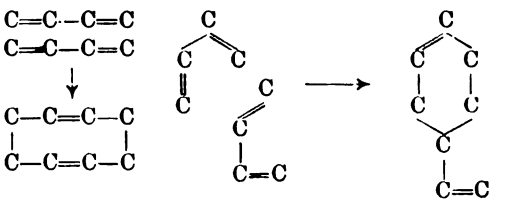
Einspruch möchte ich aber gegen seine Prioritätsreklamation erheben. Er bemerkt in einer Fußnote, daß er schon im Dezember 1909 russ. Rechnung in einem Vortrag den Inhalt seiner Arbeit vor der russ. chem. Gesellschaft[1]) bekannt gegeben habe, dessen Protokoll abgedruckt ist.

Dieses Protokoll lautet in deutscher Übersetzung:

„Über die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen."

„Wenn man die Literaturnotizen zusammenstellt, kommt man zu dem Schluß, daß diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche zwei konjugierte Doppelbindungen enthalten, die Fähigkeit haben, sich zu polymerisieren.

Bei der Polymerisation bilden sich sechs- und achtgliedrige Ringe. Ausgehend von der Thieleschen Theorie gibt der Referent folgendes Schema der Ringbildung:



[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 949—960 (1910); ebenda **43**, 1124 (1911).

Digitized by Google

Die Erscheinungen, welche bei der Polymerisation von Diisoprenyl und Isopren beobachtet wurden, stützen dieses Schema."

Von dem Wichtigsten, nämlich der Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe zu Kautschuken, bzw. daß die achtgliedrigen Ringe sich sofort zu Kautschuk weiter polymerisieren, ist in diesem Protokoll nicht die Rede. Von kautschukartigen Körpern spricht der Verfasser erst in seiner zweiten Mitteilung, eine Reihe von Monaten, nachdem mein Vortrag in Wien vom März 1910 erschienen war.

Man kann Lebedew hiernach höchstens zubilligen, daß er das von mir für die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen, unter Anwendung der Thieleschen Theorie angegebene Schema schon einige Zeit früher als ich aufgestellt hat.

Weiteren Einspruch möchte ich dagegen erheben, daß er ohne weiteres meine Ozonoxydationsmethode zur Konstitutionsbestimmung der künstlichen Kautschukarten benutzt hat, obwohl ihm aus meinem Vortrage in Wien bekannt war, daß ich mich gerade zur selben Zeit auf demselben Gebiete betätigte. Im allgemeinen ist es üblich, dem Entdecker einer Methode diese auf seinem eigenen Arbeitsgebiet solange zu überlassen, wie er noch damit beschäftigt ist.

L. Kondakow.

Kondakow hat ein großes Buch[1]) geschrieben, in dem er versucht, fast alle Befunde der neueren Kautschuk-Chemie als von ihm abhängig darzustellen. Dabei hat er es nicht unterlassen können, weil ich ihn nach seiner Meinung in meinen Publikationen nicht genügend berücksichtigt habe, in der unqualifizierbarsten Form gegen mich ausfällig zu werden. Es ist nicht das erste Mal, daß Kondakow solcherlei Prioritätsreklamationen aufstellt.

[1]) Über synthetischen Kautschuk, in russ. Sprache (1912).

Digitized by Google

Auf die Einzelheiten seiner Vorwürfe einzugehen, halte ich nicht für notwendig, da diese wohl fast nirgends ernst genommen werden. Nur ein an deutscher Lehranstalt wirkender Gelehrter[1]) hat sich bereit gefunden, diese Prätentionen zu stützen, indem er in einem Vortrag über Kautschuk bemerkt, Kondakow habe schon im Jahre 1900 die Eigenschaften der Butadiene, sich zu Kautschukarten polymerisieren zu lassen, richtig erkannt! Darum bin ich genötigt, bei den Leistungen von Kondakow für die Chemie des Kautschuks kurz zu verweilen. In seinen deutschen Publikationen habe ich keine Notiz finden können, welche diesen Anspruch zu rechtfertigen geeignet wäre.

Allerdings hat Kondakow in einer, wie er selbst bemerkt, sogar seinen russischen Fachgenossen schwer zugänglichen Zeitschrift, einige Spekulationen über diesen Gegenstand niedergelegt.[2])

Gesetzt den Fall, er wäre wirklich darin der Wahrheit nahe gekommen, so kann man doch nicht anerkennen, daß Spekulationen, die ohne jedes experimentelle Material aufgestellt worden sind, zur Begründung einer Priorität über experimentelle Entdeckungen herangezogen werden dürfen. Es ist sehr leicht zu behaupten, die Körper mit konjugierten Doppelbindungen können sich polymerisieren, wenn dabei das „wie" offen gelassen wird. Warum hat Kondakow nicht selbst die Konsequenzen aus seinen Spekulationen gezogen, und damals künstlichen Kautschuk dargestellt, nachdem Wallach[3]) schon viel früher, ähnlichen Überlegungen folgend, sogar experimentelle Resultate vermittelst Belichtung des Isoprens erzielt hatte?

Was Kondakow in experimenteller Hinsicht ge-

[1]) Grandmougin, Chem.-Zeitung Nr. 90, 862 (1912).

[2]) Mir ist es nicht möglich gewesen, die Abhandlung zu Gesicht zu bekommen.

[3]) Diese Annalen 239, 48 ff. (1887).

Digitized by Google

leistet hat, habe ich früher hinreichend gewürdigt. Er hat im wesentlichen zwei Beobachtungen gemacht.

Er gibt an[1]), daß bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Chlorhydrin des β,γ-Dimethylbutadiens bei 150° außer Dimethylbutadien ein kautschukartiges Produkt entstanden sei. Nach den Löslichkeitsverhältnissen — in Alkohol wird es als löslich bezeichnet — kann dasselbe nicht der normale Dimethylbutadienkautschuk gewesen sein.

Sodann hat er gefunden[2]), daß β,γ-Dimethylbutadien beim Stehen in einer geschlossenen Flasche, am zerstreuten Tageslicht, sich zu einer weißen festen Masse von selbst polymerisiert habe, die in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlöslich gewesen sei. Nun, dieses Produkt kenne ich sehr genau, da ich es in großen Quantitäten zur Verfügung hatte; es steht zwar in Beziehungen zum normalen Dimethylbutadienkautschuk, ist aber kaum selbst als Kautschuk anzusehen, denn bei kurzem Verweilen an der Luft geht es in eine, in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln leicht lösliche, eigentümliche klebrige, zähe Masse über, die technisch jedenfalls ganz unbrauchbar ist. Ganz verschieden verhält sich der Dimethylbutadienkautschuk, der durch längeres Erwärmen im Einschlußrohr auf 90—110° erhalten wurde. Vergleiche hierzu den Inhalt der Nachtragsabhandlung.

Auf die Prioritätsreklamationen hinsichtlich des Natriumpolymerisationsverfahrens brauche ich kaum einzugehen. Aus Kondakows damaligen Ausführungen geht ganz klar hervor, daß er die entstehenden Produkte für eine Natriumverbindung des Dimethylbutadiens angesehen hat.[3])

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **62**, 166 (1900).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **64**, 109 (1901).

[3]) Vgl. Gottlob, Gummizeitung **26**, Nr. 39, 40 und 41 (1912) und W. H. Perkin jun., Journ. of the Soc. of Chem. Industry **13**, XXXI (1912).

Digitized by Google

Wenn ich diese Angabe nicht zitierte, so könnte Kondakow eigentlich dankbar sein, daß ich ihm seinen Irrtum nicht erneut vorgehalten habe.

Ostromysslenski.

Die Arbeiten dieses Forschers[1]) sind von einer ganz anderen Seite aus als meine Untersuchungen unternommen worden, indessen zieht er aus seinen Ergebnissen Schlüsse, die meine Hypothese über die Konstitution der normalen Kautschuke direkt berühren, so daß ich genötigt bin, auch mit diesen mich näher zu beschäftigen. Ostromysslenski glaubt, daß das durch Polymerisation des Vinylbromids entstehende, von ihm Kauprenbromid benannte, weiße amorphe Produkt identisch sei mit dem aus dem normalen Butadienkautschuk durch Bromierung gewonnenen Tetrabromid, und daß ferner diese Bromide verschiedener Herkunft bei geeigneter Reduktion in Butadienkautschuk übergeführt, bzw. zurückverwandelt werden könnten. Da ich jetzt den letzteren gut kenne, so habe ich nach den Angaben von Ostromysslenski die Reduktion des polymeren Vinylbromids, welches leicht in größeren Mengen zu erhalten ist, ausgeführt.

Hier habe ich kein Produkt isolieren können, welches dem Butadienkautschuk ähnlich wäre, geschweige denn bei der Ozonisation ein Ozonid lieferte, daß beim Kochen mit Wasser zu Succindialdehyd gespalten würde.

Allerdings liefert das von mir erhaltene reduzierte lösliche Produkt ein Nitrosit, welches dem des Butadienkautschuks ähnlich ist, aber aus diesem Befund allein darf man doch keine so weitgehenden Schlüsse ziehen.

Ganz unverständlich bleibt mir aber, wie Ostromysslenski aus der unlöslichen Form des Butadienkautschuks ein Nitrosit herstellen konnte; ich habe bereits darüber mitgeteilt, daß die unlösliche Modifikation weder von Salpetrigsäuregas noch Ozon angegriffen wird.

[1]) Zentralblatt 1912 I, 1980, 1982.

Digitized by Google

Weiter ist die Angabe Ostromysslenskis zu beanstanden, daß das polymere Vinylbromid identisch mit dem Bromid aus dem Butadien-Kautschuk sei.

Ich hatte bisher das Bromid des normalen Butadienkautschuks noch nicht beschrieben. Hier scheint ein Mißverständnis vorzuliegen. Das polymere Vinylbromid gibt bei der Analyse ziemlich gut auf die Formel $C_8H_{12}Br_4$ stimmende Werte, dagegen habe ich trotz verschiedener Versuche nicht ein einziges Mal beim Butadienkautschukbromid Werte erhalten, die dieser Formel entsprächen. Dieselben sind ganz unregelmäßig, einmal erhält man Zahlen, die ungefähr für $C_8H_{10}Br_2$, dann wieder für $C_8H_{11}Br_3$ sprechen.

Es ist also sehr schwer eine einheitliche Verbindung zu bereiten. Ich verstehe nicht, wie man hier *von Identität reden kann.* Natürlich sind die Schlüsse, welche der Verfasser aus seinen Resultaten in bezug auf die Konstitution des Kautschuks ziehen will, nicht zulässig.

W. H. Perkin jun.

W. H. Perkin jun. hat am 15. Juli 1912 vor der Londoner Section der Soc. of Chemical Industry einen Vortrag gehalten, dessen Inhalt in mancherlei Beziehung zu Widerspruch herausfordert.[1]) Derselbe verfolgt offensichtlich das Ziel, die Entdeckungen auf dem Gebiete des Kautschuks und der Guttapercha als rein englische Taten hinzustellen.

Man kann wirklich nur den Kopf schütteln, wenn Perkin jetzt in die alten dürftigen Angaben von Williams über das Autoxydationsprodukt des Isoprens hinein zu interpretieren versucht, daß dieser Forscher schon künstlichen Kautschuk in den Händen gehabt habe. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, daß Isopren, wenn man es einige Zeit in einer geschlossenen Flasche

[1]) Vgl. den Einspruch von F. Hofmann, Gummizeitung 45, 1794 (1912).

Digitized by Google

mit Luft zusammen stehen läßt, allerdings dick wird; es bildet sich aber kein Kautschuk, sondern ein höchst explosives Peroxyd. Bringt man letzteres zur Explosion, so nimmt man in der Tat einen Geruch wie denjenigen von verbranntem Kautschuk wahr, der Rückstand enthält aber keinen Kautschuk, wie Perkin annimmt. Das von ihm zur Bekräftigung seiner Ansprüche angezogene englische Patent von Heinemann kann mich nicht bestimmen, von meiner Ansicht abzuweichen; denn die Patente dieses Herrn können unmöglich mehr ernst genommen werden, nachdem er z. B. angegeben hat, daß durch Ozonisation von Isopren und Erhitzen des Reaktionsproduktes Kautschuk entstehen solle.

Perkin kommt dann weiter auf die Befunde von Bouchardat und Tilden zurück, welche Isopren durch Salzsäuregas zu Kautschuk haben polymerisieren wollen, und erklärt, gegenüber meinen Bemerkungen, daß diese Beobachtungen unzweifelhaft richtig seien. Ich habe schon zu verschiedenen Malen darauf aufmerksam gemacht, daß Bouchardat und Tilden, wenn sie wirklich Kautschuk erhalten haben, dieses Resultat rein durch Zufall erzielt haben können; denn es war zahlreichen Chemikern unmöglich, die Bedingungen solchen Gelingens wieder aufzufinden. Wenn man die Eigenschaft des Kautschuks, sehr energisch Salzsäuregas zu absorbieren, kennt, so erscheint es auch beinahe ausgeschlossen, daß aus Isopren mit Salzsäuregas reiner Kautschuk entsteht. Ganz abgesehen davon, daß es unmöglich sein wird, auf diesem Wege einen technisch brauchbaren Kautschuk herzustellen, denn salzsäurehaltiger Kautschuk wird bröcklig.

Ich habe in der letzten Zeit ausführlich das Verhalten von natürlichem und künstlichem Kautschuk in Lösung gegenüber Salzsäuregas studiert und habe gefunden, daß beide hierbei weiße, feste, bröcklige Verbindungen liefern, die im rohen Zustande der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}(HCl)_2$ sehr nahe kommen, beim Umlösen

Digitized by Google

aber teilweise den Chlorwasserstoff wieder abgeben, so daß man auf diesem Wege nicht zu reinen Körpern gelangen kann. Außerdem habe ich schon seit Jahren zahlreiche Versuche angestellt, Isopren durch Salzsäuregas zu Kautschuk zu polymerisieren. Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte bilden immer die Chlorhydrine des Isoprens. Nach deren Entfernung durch Behandlung mit Wasserdampf oder durch Destillation im Vakuum hinterbleibt allerdings ein bräunlicher, zäher Rückstand. Derselbe ist aber zum größten Teil in Alkohol löslich, und was die Hauptsache ist, man erhält nach dem Ozonisieren nirgends die Probe auf Lävulinaldehyd. Ich kann aber von der Forderung nicht abgehen, daß ein Produkt, welches als wahrer Kautschuk bezeichnet werden soll, zum mindesten diese qualitative Probe zu liefern vermag. Ich bitte Hrn. Perkin. jun., wenn er sich so sehr für die künstliche Bereitung des Kautschuks vermittelst Salzsäuregas aus Isopren interessiert, er möge doch einmal selbst versuchen, die Bedingungen, die von Bouchardat und Tilden inne gehalten wurden, wieder aufzufinden. Wenn er dann die Reaktion so beschreiben kann, daß sie sich jederzeit nachmachen läßt, will ich die Priorität von Bouchardat und Tilden rückhaltlos zugeben. Zurzeit bin ich dazu nicht imstande, würdige aber durchaus die Arbeiten dieser Forscher, insofern ich anerkenne, daß sie die Anregung für die späteren Resultate von Hofmann und mir gegeben haben.

In dem Vortrag von Perkin jun. ist mir ferner die wenig durchsichtige Darlegung über den Vorgang der Polymerisation von zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen im allgemeinen und zu Kautschuk im besonderen aufgefallen; daß sich diese leicht polymerisieren, ist allerdings lange bekannt, die Bedingungen aber, unter denen wahre kautschukähnliche Produkte entstehen, wurden niemals früher genau angegeben.

Es ist direkt irreführend, wenn Perkin eine ganze Anzahl von Arbeiten zitiert, in denen der allgemeinen

Digitized by Google

Polymerisationsfähigkeit solcher Kohlenwasserstoffe Erwähnung geschehen ist, wenn er behauptet, in den öligen oder harzartigen Destillationsrückständen von diesen Körpern wären unzweifelhaft immer kautschukartige Produkte enthalten gewesen und sich dabei sogar auf meine Arbeiten beruft, in denen gezeigt wird, daß auch der natürliche Kautschuk ölig auftreten kann. Nur jemand, der auf diesem Gebiete noch keine praktische Erfahrung besitzt, kann solche Behauptungen aufstellen.

Ich habe seinerzeit, als ich mich mit dem Problem der Überführung des Isoprens in Kautschuk beschäftigte, zahlreiche Versuche angestellt, durch katalytische Agenzien die Polymerisation dieses Kohlenwasserstoffs hervorzurufen. Das entstehende Produkt wurde darauf immer zuerst ozonisiert, um zu sehen, ob es die Pyrrolprobe gäbe. Dabei hat sich gezeigt, daß die meisten Öle oder Harze (Colophene), welche hierbei gewonnen wurden, diese Probe nicht lieferten, also mit Kautschuk nichts zu tun haben.

Nun aber die Hauptsache. Perkin geht dann auf das Natriumpolymerisationsverfahren ein und behauptet positiv, daß die Engländer Matthews und Strange die Entdeckung mehrere Monate[1]) früher als ich gemacht hätten.

Wir wollen nun einmal prüfen, wie die Sachen liegen. Fest steht, daß Matthews am 25. Oktober 1910 die englische Patentanmeldung eingereicht hat, ich habe meine Entdeckung mündlich in Berlin am 28. Oktober an einen Vertreter der Elberfelder Farbenfabriken bekannt gegeben, indem ich ihm freistellte, dieselbe zum Patent anzumelden, da ich es selber nicht wolle.

Dies ist von dort am 12. Dezember für Deutschland erfolgt. Wenn Perkin behauptet, Matthews hätte seine Untersuchungen über die Einwirkung des Natriums

[1]) Prof. Hinrichsen hat in der Voss. Ztg. mitgeteilt, Perkin habe sogar 6 Monate gesagt.

Digitized by Google

auf Isopren schon im September 1910 begonnen, so könnte ich dagegen anführen, daß die verändernde Wirkung des Natriums auf Isopren schon viel früher von mir beobachtet wurde, wahrscheinlich schon im Februar desselben Jahres, als größere Mengen Isopren zur Reinigung über Natrium destilliert wurden. Daß hierbei indessen kautschukartige Produkte entstehen, wurde erst im September oder Oktober endgültig und zwar beim Butadien festgestellt. Es ist sonach höchst wahrscheinlich, daß die Entdeckung der polymerisierenden Wirkung von Natrium auf die Butadiene ganz zur selben Zeit unabhängig voneinander von Matthews und mir gemacht worden ist. Ich lege gegen die Perkinsche Behauptung, daß ich die Entdeckung mehrere Monate später gemacht hätte, auf das Nachdrücklichste Verwahrung ein. Wenn ich selbst Interesse gehabt hätte, das Patent zu nehmen, wäre ich sicher in der Lage gewesen, dasselbe in Deutschland vor dem 25. Oktober anzumelden.

Ohne jeden Zweifel bin ich aber auf Grund der Resultate meiner Abbaumethode viel früher als die englischen Forscher zu der Erkenntnis gelangt, daß die Natriumkautschuke anormal sind und mit den normalen, dem natürlichen Kautschuk entsprechenden Verbindungen nur in physikalischer Beziehung Ähnlichkeiten besitzen, in chemischer aber verschieden sind. Zu dieser Erkenntnis scheint Perkin trotz meiner Publikation immer noch nicht gekommen zu sein, sonst würde er es in seinem Vortrage nicht so hinstellen, als wenn Natriumkautschuk und Hitzepolymerisationskautschuk identische Dinge wären. Selbst auf die Anfrage des Hrn. Dr. Schidrowitz in der Diskussion nach dem Vortrage, „nach meinen (Verfassers) Untersuchungen wären doch diese beiden Kautschuke verschieden", hat sich Perkin nicht bewogen gefühlt auf den sehr wichtigen Tatbestand näher einzugehen. Dies möchte ich doch besonders feststellen.

Kurz weise ich noch darauf hin, daß Perkin es

Digitized by Google

unterlassen hat, zu erwähnen, daß das von ihm mitgeteilte Verfahren zur Bereitung von Isopren im wesentlichen von mir ausgearbeitet wurde. Ich habe in meinen deutschen Patenten vom Jahre 1910[1]) die Bromierung des Isoamylbromids beschrieben und gezeigt, daß man durch Überleiten dieses Bromierungsproduktes ebenso wie von anderen Halogenkörpern über mit Kohlendioxyd abgesättigten, auf etwa 400—600° erhitzten Natronkalk Isopren erhalten kann. Das englische Verfahren besteht darin, daß man Isoamylchlorid chloriert und das Dihalogenid über auf 470° erhitztes Natriumcarbonat schickt, nach meiner Ansicht ganz dieselbe Methode.

Spezieller Teil.

Um den Nachweis der Identität von natürlichem und künstlichem Kautschuk zu führen, habe ich mich früher[2]) darauf beschränkt, die Derivate beider Körper, wie Nitrosit, Bromid und Diozonid, darzustellen und zu vergleichen.

Ich habe aber schon darauf hingewiesen, welche Schwierigkeiten bei dem Versuch entstehen, solche Colloide selbst, bzw. ihre Derivate miteinander zu identifizieren, da sie amorph oder ölig sind. Bei den Bromiden gelingt es oft nicht einmal aus ein und demselben Präparat übereinstimmende Werte bei der Analyse zu erhalten. Bei den Nitrositen liegen die Verhältnisse etwas günstiger, sind jedoch auch noch nicht geklärt. Ich habe infolgedessen die Versuche, mit Hilfe dieser Verbindungen das gewünschte Ziel zu erreichen, aufgegeben, ohne jedoch auf ihre Darstellung und Charakterisierung ganz Verzicht zu leisten.

Nur bei den Diozoniden erhielt ich im allgemeinen Resultate, die befriedigten; die Quantitäten der Spaltungsprodukte der Diozonide an Lävulinaldehyd bzw. Säure

[1]) D. R.-P. 243075 und 243076.

[2]) Vgl. Vortrag zu Wien, 12. März 1910.

Digitized by Google

und Peroxyd waren ähnliche. In dem Bestreben, den Identitätsnachweis noch weiter möglichst zu sichern, habe ich dann die schon in meinem Freiburger Vortrag[1]) angeführte Methode der Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diozonide und Dioxozonide ausgearbeitet, die mir im Verein mit der quantitativen Ermittlung der Spaltungsprodukte eine hinreichend genaue Handhabe hierfür zu bieten scheint. Die Art der Ausführung besteht darin[2]), daß man molekulare Mengen der Ozonide — gewöhnlich $^1/_{20}$ Mol, also beim Kautschukdiozonid $= {}^{2}_{2}{}^{3}_{0}{}^{2} = 11{,}6$ g — in 100 g Wasser suspendiert, in einem Glycerinbad in einem Rundkolben von 250 ccm am Rückflußkühler auf 120—125° erhitzt und, je nach der Zersetzlichkeit, je einviertelstundenweise oder einhalbstündig gewichtsanalytisch bestimmt, wieviel von dem Ozonid zersetzt worden ist. Man führt dies so aus, daß man je nach einer gemessenen Zeit abkühlt, durch Schütteln das unzersetzte Ozonid an den Wandungen des Gefäßes zusammenballt und dann einfach die darüberstehende klare Flüssigkeit dekantiert.[3])

Das Gefäß wird dann einige Stunden im Vakuum getrocknet, gewogen und die dekantierte Flüssigkeit von neuem aufgefüllt, wieder erhitzt usw.

Zweckmäßig ist es für vergleichende Bestimmungen stets dasselbe Kölbchen zu benutzen. Ich habe auch andere Methoden für die Spaltungsgeschwindigkeit ausprobiert, wie z. B. die gebildete Menge Säure zu titrieren. Indessen ist dies nicht genau, weil Aldehyd und Peroxyd entstehen, von denen ersterer sehr veränderlich ist. Ich bin darum wieder zur gewichtsanalytischen Methode

[1]) Journ. f. angew. Chem. **25**, 1457 (1912).

[2]) Vgl. C. Harries, von Splava Neyman, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3553 (1908).

[3]) Den ersten Punkt bei der Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit nehmen wir gewöhnlich dann, wenn die Substanz zu schäumen beginnt, bei den Kautschukozoniden tritt dies in der Regel ein, wenn das Heizbad eine Temperatur von 120° hat.

Digitized by Google

zurückgekehrt. Bei einiger Übung erhält man übereinstimmende Werte, und die Kurven, welche mit ihrer Hilfe sich herstellen lassen, fallen zusammen.

Es ist so festgestellt worden, daß die Spaltungsgeschwindigkeit des Diozonids des natürlichen Kautschuks — es wurde hierzu eine Probe von gutem Parakautschuk, der zweimal aus Benzol mit Alkohol gefällt und zweimal mit Aceton am Soxhlet je 12 Stunden extrahiert war, benutzt — gleich derjenigen eines durch Autopolymerisation aus Isopren bei 95° erhaltenen, einmal in der gleichen Weise umgefällten Präparates ist. Der unter Zusatz von Eisessig polymerisierte Kautschuk zeigt kleine Abweichungen, während die Guttapercha wieder mit dem natürlichen Kautschuk übereinstimmt.

Eine etwas größere, aber immer noch nicht sehr bedeutende Abweichung weist der Piperylenkautschuk auf, welcher, wie später gezeigt wird, in der Tat bei der Zersetzung seines Ozonids vom Isoprenkautschuk ganz verschiedene Spaltungsprodukte liefert.

Ganz verschieden ist die Zersetzungskurve des vermittelst Natrium aus Isopren erhaltenen Kautschuks, wie auch diejenige des Natriumbutadienkautschuks absolut von der des normalen Butadienkautschuks, durch Wärmepolymerisation gewonnen, abweicht. Sind die Natriumkautschuke durch Umfällen aus Benzol durch Alkohol gereinigt worden, so liefern ihre Ozonide keine Spur von Succinaldehyd oder Lävulinaldehyd bei der Zersetzung mit Wasser, sie können also nur sehr wenig von den normalen Verbindungen enthalten.

Daß der natürliche Kautschuk zweierlei Ozonide bildet, ein Diozonid durch Anlagerung von 2 Mol. O_3 und ein Dioxozonid durch Anlagerung von 2 Mol. O_4 entstanden, habe ich schon kurz vor einiger Zeit mitgeteilt[1]), ganz ebenso verhält sich auch der künstliche normale Isoprenkautschuk.

[1]) Harries-Hagedorn, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 943 (1912); vgl. auch den Vortrag zu Freiburg i. Br., s. a. a. O.

Digitized by Google

Derselbe lagert, selbst mit stärkstem umgewaschenen Ozon behandelt, zuerst immer nur $2O_3$ an. Wenn man dann länger ozonisiert, wird das zuerst gebildete Diozonid ziemlich schnell weiter bis zum Dioxozonid oxydiert, ähnelt also hierin dem dimeren Butylenozonid.[1]) Auch der Natriumisoprenkautschuk scheint O_6- und O_8-Ozonide bzw. -Oxozonide, wenn auch viel schwieriger, zu liefern. Es wurde ferner gezeigt, daß die Diozonide und Dioxozonide bei der Spaltung sehr ähnliche Zersetzungskurven anzeigen, sich aber doch insofern voneinander unterscheiden, als die ersteren mehr Aldehyd, die letzteren mehr Säure liefern.

Hierauf wurden die merkwürdigen Differenzen zurückgeführt, welche bei der quantitativen Bestimmung oft bei Kautschukmustern[2]) derselben Provenienz und auch bei der Guttapercha festgestellt worden sind. Ich hatte damals nicht beachtet, daß es sehr darauf ankommt, wie lange das Präparat ozonisiert wird und wie stark die Ozonströme sind.

In der Zwischenzeit waren nämlich gerade die Verbesserungen an den Ozonapparaten vorgenommen worden, welche die Ausbeute an Ozon wesentlich erhöhten. Bei der Spaltung des Guttaperchaozonids war früher[3]) viel mehr Säure als bei der des Kautschukozonids ermittelt worden. Als nun jetzt die Entdeckung gemacht war, daß zwei Reaktionsprodukte des Kautschuks mit Ozon existieren, kam ich auf die Idee zu untersuchen, ob dies nicht auch der Fall bei der Guttapercha sei, und daß die damaligen abweichenden Befunde nur davon herrührten, daß ich gar nicht das Diozonid, sondern das Dioxozonid für die Spaltung verwendet hatte. In der Tat hat sich gezeigt, daß die Ozonide der Guttapercha, richtig bereitet, so sehr denjenigen des Isoprenkautschuks,

[1]) Diese Annalen **390**, 235 (1912).
[2]) Vgl. Wiener Vortrag 1910, s. a. a. O.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3985 (1905).

Digitized by Google

sowohl künstlichem wie natürlichem ähneln, daß sie höchstwahrscheinlich identisch sind.

Auch noch ein anderer Umstand, der früher viel Kopfzerbrechen verursachte, scheint jetzt der Aufklärung näher zu kommen. Es war oft aufgefallen, daß anscheinend gleich bereitete Ozonide des Kautschuks bei der Spaltung verschiedene Mengen des weißen krystallisierenden Körpers vom Schmelzp. 196°, den ich als Lävulinaldehyddiperoxyd angesprochen habe, liefern, das eine Mal entstand sehr viel, das andere Mal sehr wenig oder auch gar nichts davon.

Die Bildung dieses Körpers scheint nun von der geringeren oder größeren Beimengung der Dioxozonide in dem Diozonid herzurühren. Wie jetzt gefunden wurde, erhält man aus reinem Diozonid nur wenig, aus Dioxozonid aber sehr viel von dieser Verbindung, manchmal statt der Lävulinsäure nur Peroxyd. Kautschuk und Guttapercha zeigen hier die gleichen Eigenschaften.

Indessen habe ich eine Abweichung aufgefunden. Als ich die oben erwähnten Beobachtungen gemacht hatte, erinnerte ich mich der Untersuchung von Gottlob *über die Ozonisation von afrikanischen Kautschukarten.*[1]) Er hat damals gezeigt, daß eine Anzahl derselben bei der Zersetzung ganz ähnliche Mengen von Aldehyd und Säure wie der Parakautschuk ergeben, andere dagegen wieder mehr mit den Befunden, die damals bei der Guttapercha ermittelt worden waren, übereinstimmten. Natürlich lag die Annahme nahe, daß Gottlob auch in solchen Fällen Gemenge von Diozoniden und Dioxozoniden, in denen letztere überwiegen, zersetzt und ihre Spaltungsprodukte quantitativ festgestellt hatte.

Bei der Wiederaufnahme dieser Versuche haben wir mehrere Kautschukarten ausgewählt, die besonders starke Abweichungen nach Gottlob zeigten, es sind dies die Congoarten, und großen Wert auf die Reindarstellung

[1]) Gummizeitung 22, Nr. 12 (1907).

Digitized by Google

von deren Diozoniden gelegt. Merkwürdigerweise zeigte sich aber, daß sich auch diese fast reinen Diozonide in der Quantität der Spaltungsprodukte von denen des Parakautschuks, des künstlichen Isoprenkautschuks und der Guttapercha (neue Untersuchung) deutlich unterscheiden. Es wurden fast genau die gleichen Werte, wie seinerzeit von Gottlob, wiedergewonnen. Es hat sich nämlich jetzt feststellen lassen, daß die Congoarten sich viel schwerer als Para- und Isoprenkautschuk zu Oxozoniden durch Ozon weiteroxydieren lassen. *Danach könnte man annehmen, daß es tatsächlich verschiedene Kautschuke gibt, die auch zu Lävulinaldehyd und Lävulinsäure oxydiert werden können.*

Nach meiner gegenwärtigen Anschauung von der Struktur der Moleküle des Kautschuks führe ich diese Anomalie auf das Vorhandensein von sterischen Verschiedenheiten zurück.[1])

Allerdings muß man auch berücksichtigen, daß die Differenzen nicht sehr groß sind, und daß man die Ursache für das abweichende Verhalten der Ozonide bei der Spaltung auch auf Beimengungen in den Kautschuken selbst zurückführen könnte, die irgendwelche katalysatorischen Einflüsse ausüben.

Als ein wahres Strukturisomeres des Isoprenkautschuk kann man dagegen den durch Polymerisation von Piperylen gewonnenen sogen. Piperylenkautschuk ansehen. Dieser wurde zuerst erwähnt in dem bekannten Patent der Elberfelder Farbenfabriken.[2]) Ich habe ihn später in Gemeinschaft mit W. Schönberg genauer untersucht. Das Piperylen polymerisiert sich viel schwerer als das isomere Isopren, man muß mindestens 14 Tage im Rohre auf 110° erhitzen, ehe die Konsistenz verändert wird.

Infolgedessen ist es ganz unwahrscheinlich, daß

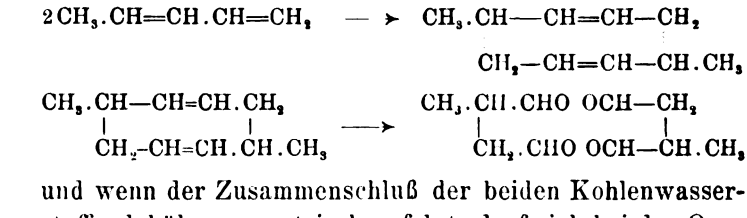
[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3986 (1905); diese Annalen **383**, 223 (1911).

[2]) D. R.-P. 250690.

Digitized by Google

A. W. v. Hofman dieses Produkt schon in den Händen gehabt haben sollte, wie man nach Perkin jun.[1]) annehmen könnte. Der Piperylenkautschuk ähnelt dem gewöhnlichen normalen Kautschuk in vielen Stücken. Nach dem Verhalten gegen salpetrige Säure und Brom kann man ihn kaum von diesem unterscheiden. Er liefert zuerst auch ein unlösliches Nitrosit, welches beim Stehen mit einer Lösung von nitrosen Gasen in Benzol in ein Nitrosit übergeht, das in seinen Eigenschaften dem Nitrosit „c" des Isoprenkautschuks sehr ähnlich ist. Da das Diozonid aber ganz sicher nicht identisch mit dem des natürlichen Kautschuks ist[2]) und auch keinen Lävulinaldehyd, sondern einen anderen Aldehyd, den wir als Methylsuccindialdehyd ansprechen, liefert, so ist man wohl zu der Annahme berechtigt, daß dieser Kautschuk ein Abkömmling eines 1,5-Dimethylcyclooctadiens-2,6 ist.

Nach dem Polymerisationsschema, welches im Freiburger Vortrag angegeben wurde, muß auch ein dem natürlichen Kautschuk isomerer Körper entstehen:



und wenn der Zusammenschluß der beiden Kohlenwasserstoffmoleküle symmetrisch erfolgt, darf sich bei der Oxydation nur Methylsuccindialdehyd und kein Succindialdehyd bilden, dessen Abwesenheit auch konstatiert wurde.

Der *Methylsuccindialdehyd* wurde bisher noch nicht beschrieben. Ich habe ihn in letzter Zeit bei Zersetzung verschiedener Ozonide erhalten. So habe ich ihn wahrscheinlich zuerst in Gemeinschaft mit Francis Morell aus dem Menthadien, welches durch Destillation von *Dihydrocarvyl-*

[1]) a. a. O.

[2]) Der Piperylenkautschuk bildet im Gegensatz zum Isoprenkautschuk sehr schwer ein Dioxozonid.

Digitized by Google

aminphosphat[1]) entsteht, gewonnen, dann in Gemeinschaft mit R. Seitz aus dem *$\Delta^{2,3}$-Dihydrotoluol*[2]), welches aus Dibromtetrahydrotoluol durch Umsetzung mit Trimethylamin und darauffolgende Destillation der Ammoniumbase erzeugt wird, bereitet. Die Eigenschaften der Fraktion Siedep. 80—90° unter 10 mm Druck, welche man aus allen drei Verbindungen erhält, stimmen überein. Indessen ist es bis jetzt noch nicht mit hinreichender analytischer Genauigkeit gelungen, den Dialdehyd selbst zu identifizieren. Er ist äußerst empfindlich und zeigt zum Unterschied vom Succindialdehyd wenig Neigung, krystallisierte Derivate zu liefern. Trotzdem besteht kein Zweifel, daß er tatsächlich vorliegt.

Als Nebenprodukt bei der Polymerisation des Piperylens entsteht ein Terpen, das sich ebenfalls von dem beim Erhitzen des Isoprens sich bildenden unterscheidet.

In meiner ersten Abhandlung[3]) habe ich in einem Schlußkapitel über die Konstitution des Kautschuks darauf hingewiesen, daß es für den Nachweis des Achtkohlenstoffringes bei den normalen Kautschukarten darauf ankommt, festzustellen, ob das Diozonid, welches aus dem normalen Butadienkautschuk erzeugt wird, identisch ist mit dem Diozonid des 1,5-Cyclooktadiens aus Pseudopelletierin nach Willstätter oder davon verschieden.

Die Spaltungskurve dieser Verbindung habe ich vor etwa 4 Jahren ebenso wie die Quantitäten an Succindialdehyd und Bernsteinsäure, die bei der Zersetzung daraus gewonnen werden, festgelegt. Ich hatte zuerst Schwierigkeiten genügend Material von Butadienkautschuk zu bekommen. Schließlich erhielt ich von den Elberfelder Farbenfabriken ein prächtiges Präparat, aber auch wieder nicht genug, um genügende Reinigungsversuche damit vornehmen zu können.

---

[1]) Harries, diese Annalen 328, 322 (1903) und noch unveröffentlichte Mitteilung.

[2]) Vgl. C. Harries, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 809 (1912).

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

Will man aber ganz exakte Vergleiche anstellen, so müßte man von etwa 100 g Butadienkautschuk ausgehen, zu deren Darstellung sehr lange Vorbereitungen nötig sind. Lebedew[1]) scheint sich die Sache wesentlich leichter gemacht zu haben, er hat die Zusammensetzung des festen Diozonids zu $C_8H_{12}O_6$ ermittelt und unter den Spaltungsprodukten Bernsteinsäure, nicht aber Succindialdehyd festgestellt. Wenn ich diesen Nachweis für genügend hielte, hätte ich lange vor Lebedew dieselben Resultate publizieren können. Bei der Wichtigkeit der Materie für die ganze Kautschukchemie schien es mir aber darauf anzukommen, den Vergleich zwischen 1,5-Cyclooktadiendiozonid und dem Diozonid aus dem normalen Butadienkautschuk ganz exakt zu führen.

Eine Schwierigkeit liegt noch darin, daß der rohe Butadienkautschuk das dimere Terpen C_8H_{12} außerordentlich festhält; durch einfache Destillation im Vakuum kann man es nur sehr schwer entfernen, etwas besser gelingt dies noch durch häufiges Auswalzen des Präparates auf der Heißdampfwalze. Durch die Liberalität der Continental Kautschuk und Guttapercha Co., Hannover, konnte ich in meinem Laboratorium eine solche Heißdampfwalze aufstellen, wofür ich derselben, insbesondere Herrn Dr. Gerlach besten Dank ausspreche.[2]) Eigentlich sollte man aber nur ein noch obendrein durch Umfällen gereinigtes Präparat verwenden. Das Terpen bildet ebenfalls ein festes weißes Diozonid ($C_8H_{12}O_6$), welches dem des Butadienkautschuks äußerlich recht ähnlich ist, und ein Gemisch beider ist nicht zu trennen. Ihre Spaltungskurven sind aber ganz verschieden, das Terpendiozonid wird leichter zersetzt, auch liefert es keine Spur flüchtigen Succindialdehyds. Wenn man nun die Spaltungskurve des Butadienkautschukdiozonids auf-

[1]) a. a. O.

[2]) Herrn Dr. R. Koetschau, Chemiker der Continental Co., der die Aufstellung des Apparates in Kiel persönlich leitete und uns im Gebrauch instruierte, danke ich ebenfalls herzlich.

Digitized by Google

nimmt und es ist in demselben noch etwas Terpendiozonid enthalten, so wird natürlich der erste Punkt etwas beeinflußt, es wird sich etwas mehr zersetzen, als dem Butadienkautschukdiozonid eigentlich entspricht. So erklärt sich möglicherweise die Abweichung im ersten Punkte von der Spaltungskurve des reinen Diozonids aus 1,5-Cyclooktadien. Die drei anderen Punkte sind aber dann identisch. Die Menge des mit Wasserdampf übergetriebenen Succindialdehyds wurde vermittelst des Phenylhydrazons ermittelt, sie stimmte nahezu überein mit derjenigen aus dem Cyclooktadien.

Ich erachte es trotzdem für nötig, noch einmal die Reaktion mit durch Umfällen sorgfältig gereinigtem Butadienkautschuk zu wiederholen, um die erörterten Fehlerquellen auszuscheiden. Da die Kurve des 1,5-Cyclooktadienozonids sehr charakteristisch ist und von allen andern, auf dem Gebiete der Kautschukarten ermittelten Kurven abweicht, so kann man auch jetzt schon unter Berücksichtigung der äußeren Eigenschaften der beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Diozonide, die sich in allen Einzelheiten völlig gleichen, z. B. nicht die Wasserstoffsuperoxydreaktion anzeigen, und in Anbetracht der gleichen Mengen von Zersetzungsprodukten mit einiger Sicherheit behaupten, daß der Identitätsnachweis geglückt und somit festgestellt ist, daß die normalen Kautschukarten den Achtkohlenstoffring fertig vorgebildet enthalten.

I. Über Versuche zum Identitätsnachweis des natürlichen Kautschuks und des künstlichen Isoprenkautschuks.

(In Gemeinschaft mit *Max Hagedorn.*)

A. Natürlicher Parakautschuk.

Wir haben schon ganz kurz über Bildung des Kautschukdioxozonids $C_{10}H_{16}O_8$ Mitteilung[1]) gemacht, des Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 943 (1912).

Digitized by Google

gleiches halber sollen die Resultate hier eingeflochten und ergänzt werden.

Diozonid, $C_{10}H_{16}O_6$, wie früher beschrieben, bereitet, dreimal aus Essigäther-Petroläther umgefällt und im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute durchschnittlich aus 15 g Kautschuk 21 g Ozonid, während die Theorie 25,6 g verlangt. Das Diozonid besitzt also nur geringe Löslichkeit in Petroläther.

Analyse I mit starkem gewaschenen etwa 12 proz., II mit schwachem gewaschenen 5—6 prozentigen, III mit schwachem ungewaschenen etwa 6 prozentigen Ozon dargestellt.

I. 0,1541 g gaben 0,2798 CO_2 und 0,0979 H_2O.
II. 0,2002 g „ 0,3600 CO_2 „ 0,1274 H_2O.
III. 0,1526 g „ 0,2920 CO_2 „ 0,0977 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	51,72	49,54	49,06	52,19
H	6,90	7,11	7,12	7,16

Molbestimmung kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat (Analyse II).

I. 0.2386 g gaben in 26,43 g *Eisessig*: 0,171° Depr.

	Ber.	Gef.
M	232	206

II. 0,2131 g gaben in 22,56 g *Benzol*: 0,09° Depr.

	Ber.	Gef.	Früher[1])
M	232	535	526

Während man also in Eisessig das einfache Molgewicht immer wieder bestätigen kann, erhält man in Benzol Werte, die höher liegen, als sich für das doppelte Molekül berechnen läßt. Da in Benzol häufiger abnorme Werte gefunden werden, so habe ich mich schon früher für die vermittelst Eisessig ermittelte Molgröße entschieden. Man muß aber diese Differenzen im Auge behalten. Übrigens ließe sich auch für diese Erscheinung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2709 (1904).

Digitized by Google

eine ganz plausible Erklärung finden, da man jetzt weiß, daß die Ozonide häufig dimer auftreten.[1])

Spaltungsgeschwindigkeit: 11,6 g in 100 ccm H_2O bei 120—125°, nach 15′ sind gespalten 11,15 g, 30′ sind gespalten 11,40 g (Kurve Fig. 1).

Quantitative Bestimmung. 11,4 g Ozonid lieferten 6,5 g Phenylmethyldihydropyridazin entspr. 3,9 g Lävulinaldehyd, 2,9 g Lävulinsäure, 2,2 g Lävulinaldehyddiperoxyd und Harz, daraus berechnet sich eine Abgabe von Sauerstoff zu 1,2 g, Summa 10,4, folglich bleibt ein Verlust von 1,2 g.

Dioxozonid, $C_{10}H_{16}O_8$. Dieses Produkt wurde genau in derselben Weise bereitet, nur wurde ein starkes ungewaschenes Ozon, etwa 16—18 proz., angewandt. Die Ausbeute an dem ozonisierten dreimal umgefällten Körper ist geringer als diejenige beim normalen Ozonid, weil er bedeutend leichter in Petroläther löslich ist; man erhält nur etwa 65—70 Proz. Die Verbindung selbst ist ein farbloser dicker Sirup, während die andere, wenn sie rein ist, glasig erstarrt. Merkwürdigerweise ist sie trotz des Mehrgehalts an Sauerstoff viel weniger explosiv als diese. Sonst zeigen beide die gleichen Ozonidreaktionen.

Die schon früher veröffentlichten[2]) Analysen I und II zeigen noch einen etwas zu hohen Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff an. Dieser Befund deutete darauf hin, daß noch ein Gemisch von $C_{10}H_{16}O_8$ mit etwas $C_{10}H_{16}O_6$ vorlag. Infolgedessen wurden die neueren Präparate einige Zeit länger mit starkem Ozon behandelt. Die Analyse III zeigt dann in der Tat sehr gute Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten.

I. 0,1539 g gaben 0,2643 CO_2 und 0,0909 H_2O.
II. 0,1528 g „ 0,2617 CO_2 „ 0,0898 H_2O.
III. 0,1248 g „ 0,2091 CO_2 „ 0,0682 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_8$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	45,45	46,84	46,71	45,70
H	6,06	6,61	6,58	6,12

[1]) Vgl. Harries, diese Annalen **390**, 235 (1912).
[2]) a. a. O.

Digitized by Google

Molbestimmung kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat. Analyse III.

I. 0,2883 g gaben in 34,58 g *Eisessig*: 0,161° Depr.

	Ber.	Gef.
M	264	202[1])

II. 0,2169 g gaben in 27,07 *Benzol*: 0,110° Depr.

	Ber.	Gef.
M	264	371

Spaltungsgeschwindigkeit: 13,2 g (Analyse III) in 100 ccm H_2O,
in 15′ sind gespalten 12,8 g,
in 30′ sind gespalten 12,9 g (Kurve Fig. 1).

Quantitative Bestimmung. 12,9 g (Analyse III) gaben 5 g Pyridazin entspr. 2,8 g Aldehyd, 4 g Säure, 2,2 g Superoxyd und Harz. Berechnete Abgabe von Sauerstoff 2,1 g, Verlust 1,8 g.

B. Künstlicher Isoprenkautschuk (Wärmepolymerisation bei 95°).

Diozonid, $C_{10}H_{16}O_6$, Darstellung, Eigenschaften und Ausbeute wie unter A angegeben.

Analyse I mit schwachem gewaschenem,
„ II mit desgl. ungewaschenem Ozon bereitet.

I. 0,1882 g gaben 0,3504 CO_2 und 0,1241 H_2O.
II. 0,1886 g „ 0,3402 CO_2 „ 0,1197 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gef. I	Gef. II
C	51,72	50,78	49,19
H	6,90	7,38	7,10

Molbestimmung kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat (Analyse I).

0,1952 g gaben in 26,71 g *Eisessig*: 0,13° Depr.

	Ber.	Gef.
M	232	219

Man ersieht aus den Analysen, daß das gewaschene Ozon ein reineres Präparat liefert.

[1]) Man findet bei den Dioxozoniden immer wesentlich zu niedrige Werte, wahrscheinlich weil sie leichter zersetzlich sind.

Digitized by Google

Spaltungsgeschwindigkeit: 11,6 g in 100 ccm H_2O,
in 15′ sind gespalten 11 g,
in 30′ sind gespalten 11,4 g (Kurve Fig. 1).

Quantitative Bestimmung: 11,4 g gaben 5,2 g Pyridazin entspr. 3.3 g Aldehyd, 2,2 g Säure, 2,8 g Peroxyd und Harz, berechnete Abgabe von Sauerstoff 1,2 g, Sa. 9,8 g; Verlust 1,6 g.

Dioxozonid $C_{10}H_{16}O_8$. Diese Verbindung wurde auf zwei Wegen dargestellt. 1. Durch direkte Oxydation von Kautschuk mit ungewaschenem starkem Ozon (18 prozentigen). Eigenschaften und Ausbeute die gleichen wie in A. 2. Durch Weiterbehandlung eines Diozonids (O_6) mit ungewaschenem, starkem Ozon (18 prozentigen). Ausbeute ebenso.

I. 0,1820 g gaben 0,3125 CO_2 und 0,1043 H_2O.
II. 0,1869 g „ 0,3123 CO_2 „ 0,1009 H_2O.
III. 0,1664 g „ 0,2821 CO_2 „ 0,0873 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_8$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	45,45	46,83	45,57	46,23
H	6,06	6,41	6,04	5,87

Molbestimmung kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat.

0,1992 g gaben in 27,48 g *Eisessig*: 0,13° Depr.

	Ber.	Gef.
M	264	218

Spaltungsgeschwindigkeit (Analyse II): 11,1 g Oxozonid in 85 ccm H_2O,
in 15′ sind gespalten 10,8,
in 30′ sind gespalten 10,85.

Umgerechnet[1]) auf 13,2 g Dioxozonid und 100 ccm H_2O sind in 15′ 12,84 g, in 30′ 12,9 g gespalten, genau dieselben Werte wie in A. (Kurve Fig. 1.)

[1]) Aus Materialmangel ist es des öfteren nötig gewesen, geringere Mengen als molekulare zur Spaltung zu verwenden, wir benutzten dann aber auch eine entsprechend kleinere Menge Wassers. Um einen Vergleich zu ermöglichen, werden dann die Resultate auf molekulare Mengen umgerechnet.

Digitized by Google

Quantitative Bestimmung: 10,85 g gaben 1,3 Pyridazin entsp. 0,8 g Aldehyd, 3,2 g Säure, 2,7 g Peroxyd und Harz.

Umgerechnet auf 13,2 g Dioxozonid: 1,0 g Aldehyd, 3,9 g Säure, 3,3 g Peroxyd und Harz. Abgabe von Sauerstoff, ber. 2,2 g, in Summa 10,4 g; Verlust 2,8 g.

C. Künstlicher Isoprenkautschuk (nach dem Eisessigverfahren bei 95° dargestellt).

4,7 g Kautschuk gaben 6,2 g Diozonid dreimal umgefällt, statt 8 g, also geringe Löslichkeit in Petroläther.

0,1035 g gaben 0,1866 CO_2 und 0,0640 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gef.
C	51,72	49,17
H	6,90	6,92

Spaltungsgeschwindigkeit: 5,8 g Ozonid in 50 g H_2O,
in 15′ sind gespalten 5,3 g,
in 30′ sind gespalten 5,7 g.

Umgerechnet auf 11,6 g Diozonid und 100 ccm H_2O:
in 15′ sind gespalten 10,6 g.
in 30′ sind gespalten 11,4 g. (Kurve Fig. 1.)

Quantitative Bestimmung: 5,5 g gaben 2,6 g Pyridazin, entsprechend 1,5 g Aldehyd, 1,2 g Säure, 1,9 g Peroxyd u. Harz.

Umgerechnet auf 11,6 g Diozonid: 3,0 g Aldehyd, 2,4 g Säure, 3,8 g Peroxyd und Harz, 0,6 g unzersetzt. Abgabe von Sauerstoff 1,3 g. Summa 11,1 g; Verlust 0,5 g.

Der Eisessig-Kautschuk zeigt hiernach kleine Abweichungen von dem Parakautschuk und dem Wärmepolymerisationskautschuk, die auch in den Kurven zum Ausdruck kommen.

Das *Dioxozonid*, $C_{10}H_{16}O_8$, erhält man durch längeres Behandeln des Diozonids mit starkem Ozon. Es verhält sich genau wie die bisher beschriebenen Dioxozonide.

0,1201 g gaben 0,2005 CO_2 und 0,0595 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_8$	Gef.
C	45,45	45,53
H	6,06	5,54

D. Guttapercha.

Dieser Körper wurde in der früher angegebenen Weise durch dreimaliges Auflösen in Chloroform und

Digitized by Google

Fällen mit Alkohol gereinigt und zwischen jeder erneuten Umfällung mit Aceton längere Zeit extrahiert. Hierbei benutzten wir aber nicht wie früher den Soxhlet-Apparat, da die Guttapercha bei der Temperatur des siedenden Aceton gewöhnlich zusammenschmilzt und dann schwierig zu extrahieren ist, sondern wir schüttelten die möglichst zerkleinerte Masse mit Aceton je 12 Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine. Das Produkt wurde dadurch wesentlich reiner erhalten wie früher.

Diozonid, $C_{10}H_{16}O_6$. 15 g Guttapercha ergaben beim Behandeln mit etwa 9—10 prozentigem gewaschenem Ozon 19,4 g dreimal umgefälltes Ozonid. Die Löslichkeit ist dieselbe wie beim Parakautschuk.

0,1897 g gaben 0,3435 CO_2 und 0,1243 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gef.
C	51,72	49,38
H	6,90	7,33

Molbestimmung kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat.

0,3885 g gaben in 30,69 g Eisessig: 0,229° Depression.

	Ber.	Gef.
M	232	216

Spaltungsgeschwindigkeit: 11,6 g in 100 ccm H_2O,
bei 15′ sind aufgespalten 11,25 g,
bei 30′ sind aufgespalten 11,40 g (Kurve Fig. 1).

Quantitative Bestimmung: 11,4 g gaben 5,4 g Pyridazin, entsprechend 3,1 g Aldehyd, 2,7 g Säure, 1,7 g Peroxyd und Harz. Abgabe an Sauerstoff 1,2 g, in Summa 8,7 g; Verlust 2,5 g.

Dioxozonid, $C_{10}H_{16}O_8$, wurde erhalten durch Weiterozonisierung des Diozonids mit 18 prozentigem Ozon in Chloroform, dabei schied sich eine kleine Menge eines unlöslichen Öles ab, von der dekantiert wurde. Dieselbe Abscheidung konnte auch bei entsprechender Behandlung des Isoprenkautschukdiozonids mit starkem ungewaschenem Ozon beobachtet werden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie in A.

Digitized by Google

0.1304 g gaben 0,2174 CO_2 und 0,0728 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_8$	Gef.
C	45,45	45,47
H	6,06	6,25

Molbestimmung kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat.

0,2323 g gaben in 28,7 g Eisessig: 0,154° Depression.

	Ber.	Gef.
M	264	205

Spaltungsgeschwindigkeit: 11,0 g in 83,3 ccm H_2O,
in 15′ werden gespalten 10,65 g,
in 30′ werden gespalten 10,70 g.

Umgerechnet auf 13,2 g in 100 ccm H_2O:
in 15′ wurden gespalten 12,78 g,
in 30′ wurden gespalten 12,84 g (Kurve Fig. 1).

Quantitative Bestimmung: 10,7 g gaben 3,4 g Pyridazin, entsprechend 2 g Aldehyd, 2,5 g Säure, 3,2 g Peroxyd und Harz.

Umgerechnet auf 13 2 g: 2.5 g Aldehyd, 3,0 g Säure, 3,9 g Peroxyd und Harz, Abgabe von Sauerstoff 2,2 g, in Summa 11,6 g, Verlust 1,6 g.

Diese Befunde stimmen mit den früher ermittelten Resultaten völlig überein, wenn man berücksichtigt, daß damals Säure und Peroxyd nicht getrennt, sondern zusammen als Säure angeführt worden sind, indem nur die kleine sich meistens direkt abscheidende Menge Peroxyd extra angerechnet wurde.

Damals wurden gefunden, umgerechnet auf 11,6 g Diozonid, im Mittel von drei Bestimmungen:

2,6 g Aldehyd, 6,8 g Säure, 0,5 g Peroxyd,

jetzt fanden wir für:

$C_{10}H_{16}O_6$ 3,1 g Aldehyd, 2,7 g Säure und 1,7 g Peroxyd,
$C_{10}H_{16}O_8$ 2,5 g Aldehyd, 3,0 g Säure und 3,9 g Peroxyd.

Da früher die beiden letzteren Größen nicht getrennt wurden, so ergibt sich nahezu vollständige Übereinstimmung und man kann daraus folgern, daß das Präparat, welches zur Spaltung benutzt wurde, kein normales Diozonid, sondern Dioxozonid enthielt.

Digitized by Google

E. Die afrikanischen Kautschukarten.

Unter den von Gottlob seinerzeit untersuchten Kautschukarten weichen drei besonders von dem Parakautschuk ab. Das sind *Congo 1*, *Congo 4*, *schwarzer Kassai*, und *Congo 5, Loanda Sankuru.* Zufällig waren die Proben, die Gottlob untersucht hatte, noch in hinreichender Quantität vorhanden, um die Untersuchung unter dem neuen Gesichtspunkte zu wiederholen. Alle drei Rohstoffe wurden sorgfältig gereinigt und in Chloroform mit 5—6 prozentigem gewaschenem Ozon behandelt, um das Diozonid in möglichster Reinheit zu gewinnen. Dagegen wurde nur in einem Falle ein Dioxozonid dargestellt, um zu sehen, ob diese Kautschukarten überhaupt auch befähigt sind solche Verbindungen zu bilden. Dabei wurde ermittelt, daß zu ihrer Bereitung sehr viel mehr Zeit als beim Parakautschuk gebraucht wird.

I. *Congo 1.* Der Kautschuk wurde viermal umgefällt und zweimal mit Aceton extrahiert. Das Ozonid wurde dreimal umgefällt. Eigenschaften und Ausbeute wie unter A (Analyse I).

II. *Congo 4, schwarzer Kassai.* Der Kautschuk wurde dreimal umgefällt und zweimal mit Aceton extrahiert. Ozonid wie vorher.

III. *Congo 5, Loanda Sankuru.* Der Kautschuk wurde dreimal umgefällt, Ozonid wie vorher.

I. 0,1336 g gaben 0,2516 CO_2 und 0,0808 H_2O.
II. 0,1236 g „ 0,2306 CO_2 „ 0,0755 H_2O.
III. 0,1282 g „ 0,2325 CO_2 „ 0,0789 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gef. I	II	III
C	51,72	51,36	50,88	49,46
H	6,90	6,77	6,83	6,88

jetzt gefunden — Gottlob gefunden umgerechnet auf 11,6 g

				I	II
Spaltung I:	Aldehyd	2,1 g		2,1 g	2,3 g
	Säure	2,8 g	5,4 g	5,1 g	5,8 g
	Peroxyd	2,6 g			
	unzersetzt	0,6 g		0,7 g	0,5 g
	Sauerstoff	1,2 g		—	—
		9,3 g			
	Verlust	2,3 g			

Digitized by Google

		jetzt gefunden		Gottlob gefunden umgerechnet auf 11,6 g
Spaltung II:	Aldehyd	2,4 g		2,3 g
	Säure	2,3 g	5,3 g	6,1 g
	Peroxyd	3,0 g		0,7 g
	unzersetzt	0,4 g		0,7 g
	Sauerstoff	1,3 g		—
		9,4 g		
	Verlust	2,2 g		
Spaltung III:	Aldehyd	2,7 g		2,9 g
	Säure	2,6 g	5,3 g	6,7 g
	Peroxyd	2,7 g		0,5 g
	unzersetzt	0,3 g		0,3 g
	Sauerstoff	1,2 g		
		9,5 g		
	Verlust	2,1 g		

Man sieht aus diesen Resultaten, daß die Gottlobschen Zahlen im wesentlichen bestätigt werden, obwohl die jetzigen sich von relativ reinem normalen Diozonid herleiten. Die Congoarten nehmen demnach eine Ausnahmestellung ein.

Spaltungsgeschwindigkeit III: 9,5 g Ozonid in 82 ccm H_2O,
in 15′ werden gespalten 8,8 g,
in 30′ werden gespalten 9,2 g.
Umgerechnet auf 11,6 g und 100 ccm H_2O:
in 15′ werden gespalten 10,7 g.
in 30′ werden gespalten 11,2 g.

Die daraus konstruierte Kurve weicht nur wenig von der des normalen Isoprenkautschuks und Parakautschuks ab (vgl. Fig. 1).

Dioxozonid von III. Darstellung wie früher. Dauer der Überozonisation etwa 12 Stunden mit 18prozentigem Ozon.

0,1230 g gaben 0,1989 CO_2 und 0,0592 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_5$	Gef.
C	45,45	44,10
H	6,06	5,39

Digitized by Google

F. Über die anormalen (Natrium-)Kautschuke.

I. *Natriumbutadienkautschuk.*

Das *Diozonid* dieser Verbindung ist schon früher beschrieben worden.

Seine *Spaltungsgeschwindigkeit* weicht von allen anderen Kautschukarten ab. Eine Spaltungskurve läßt sich kaum konstruieren, da es enorm zersetzlich ist (vgl. Fig. 2).

10,2 g Ozonid in 100 ccm H_2O waren beim Kochen in 5 Minuten vollständig zersetzt. Unter den Spaltungsprodukten ließ sich durch Phenylhydrazin und Semicarbazid deutlich Glyoxal nachweisen.

II. *Natriumisoprenkautschuk.*

Diozonid, $C_{10}H_{16}O_6$, schon früher beschrieben; von neuem mit starkem ungewaschenem Ozon bereitet, lieferte dreimal umgefällt die Werte in I. Mit starkem ungewaschenem Ozon 12 Stunden länger als zur Sättigung nötig behandelt, ebenfalls dreimal umgefällt, die Werte in II.

I. 0,1217 g gaben 0,2267 CO_2 und 0,0800 H_2O.
II. 0,1307 g „ 0,2500 CO_2 „ 0,0800 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gef. I	Gef. II
C	51,72	50,80	52,17
H	6,90	7,35	6,85

Man sieht daraus, daß dieser Kautschuk viel schwerer zum Dioxozonid oxydiert wird als die normalen Kautschuke. Indessen gelang es uns früher doch einmal bei mehrtägigem Einleiten eine solche Verbindung ($C_{10}H_{16}O_8$) zu erhalten.

Spaltungsgeschwindigkeit (Analyse I): 11,6 g in 100 ccm H_2O, Temp. 120°,
in 15′ werden gespalten 7,7 g,
in 30′ werden gespalten 8,7 g,
in 45′ werden gespalten 9,0 g.

Die sich hieraus ergebende *Spaltungskurve* ist mit den anderen in Fig. 1 wiedergegeben worden. Die *Zersetzungsprodukte* konnten trotz vieler Mühe bisher nicht näher identifiziert werden, Lävulinaldehyd findet sich aber nicht unter denselben.

Digitized by Google

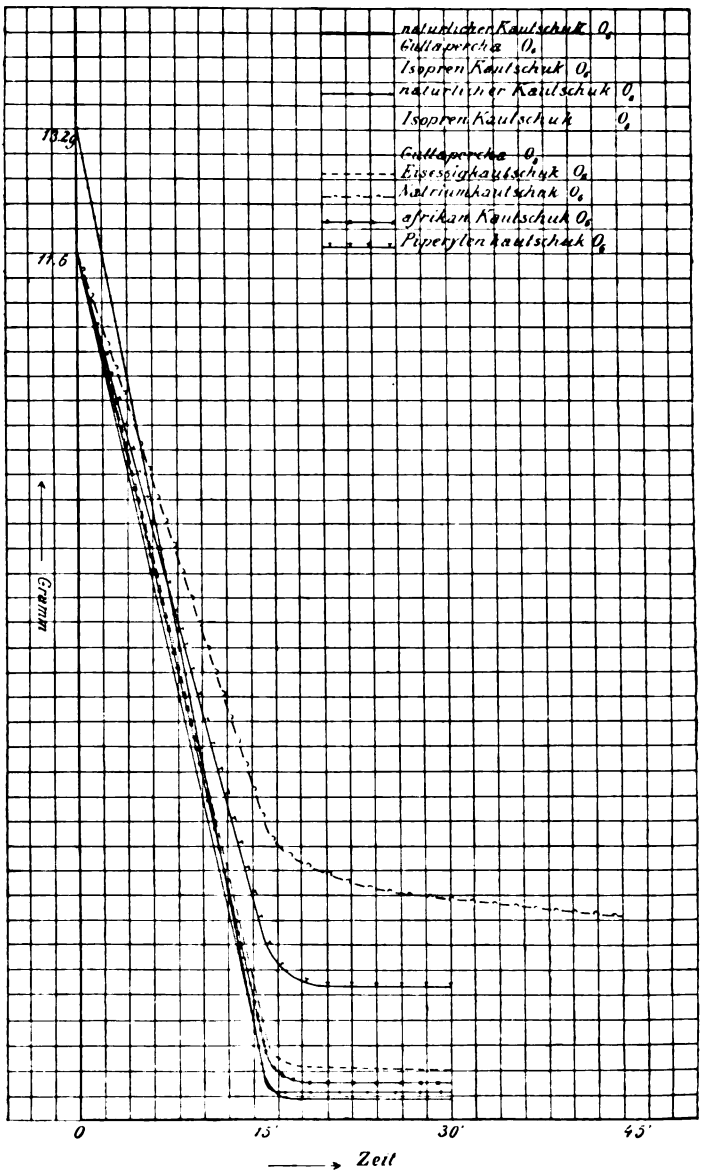


Fig. 1.

Digitized by Google

II. Über den Piperylenkautschuk.

(In Gemeinschaft mit *Wilhelm Schönberg.*)

Über die Bereitung des Piperylens.

Das Piperylen wurde zuerst nach der Methode von A. W. v. Hofmann[1]) durch erschöpfende Methylierung von Piperidin dargestellt, man erhält so einen Kohlenwasserstoff, dem nach Thiele[2]) die Formel eines α-Methylbutadiens, $CH_3.CH=CH.CH=CH_2$, zukommt. Da die Ausbeuten aber nicht gut sind und das Verfahren viel Zeit erfordert, sahen wir uns nach anderen Methoden um, welche bequemer zum Ziele führen. Wir fanden deren mehrere.

I. Läßt man z. B. auf Acrolein Magnesiumbromäthyl nach Grignard einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man einen *tertiären Alkohol*, $C_2H_5—CHOH.CH=CH_2$. Derselbe muß, da er mit Ätherdämpfen flüchtig ist, vermittelst Kolonne von dem Äther getrennt werden. Erwärmt man den Alkohol mit wasserentziehenden Mitteln, am besten Phthalsäureanhydrid, einige Zeit am Rückflußkühler, so gewinnt man einen Kohlenwasserstoff, der bei 40—45° siedet. Daß in demselben tatsächlich Piperylen enthalten ist, läßt sich dadurch nachweisen, daß er beim Bromieren in Chloroform in reichlicher Ausbeute das von Hofmann beschriebene, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisierende *Piperylentetrabromid* vom Schmelzp. 114,5° liefert.

II. Läßt man auf *Äthylformiat* die berechnete Menge (2 Mol.) Magnesiumbromäthyl einwirken, so erhält man nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser in bekannter Weise das *Diäthylcarbinol*, $HC.OH(C_2H_5)_2$, diesem werden durch Destillation mit Phosphorpentoxyd die Elemente des Wassers entzogen und man gewinnt das *Δ^2-Amylen*, $CH_3—CH=CH.CH_2.CH_3$. Dasselbe wurde in Chloroform bromiert und in das *2,3-Amylenbromid*

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 665 (1881).

[2]) Diese Annalen **308**, 339 (1899).

Digitized by Google

übergeführt, $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.CH_3$, welches bei 65 bis 70° unter 15 mm Druck siedet. Die Ausbeute beträgt etwa 50—60 Proz.

170 g Amylenbromid läßt man nun in derselben Weise, wie bei der Isoprendarstellung[1]) beschrieben wurde, auf 300 g mit Kohlendioxyd abgesättigten Natronkalk tropfen und erhitzt die Metallblase auf etwa 600°. Die leicht siedenden Destillationsanteile werden in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen und fraktioniert. Die Fraktion 40—48° enthält das Piperylen vom Siedepunkt 42,5°.

Diese Fraktion liefert ebenso wie vorher beschrieben das *Piperylentetrabromid* vom Schmelzp. 114,5°.

Aus 170 g Amylenbromid erhielten wir 31 g Rohpiperylen, aus dem durch nochmaliges Fraktionieren über metallischem Natrium 28 g vom Siedep. 42—44° aufgefangen werden konnten. Diese Methode hat sich als die vorteilhafteste erwiesen.

I. Normaler Piperylenkautschuk.

Erhitzt man das Piperylen im Einschlußrohr, in dem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, etwa 14 Tage nach dem *Elberfelder Polymerisationsverfahren* bei 105—110°, so wird der Röhreninhalt etwas gelblich und dickflüssig. Darauf wird in der früher beschriebenen Weise[2]) das unveränderte Piperylen abgetrieben und darauf im Vakuum weiter erhitzt; unter 15 mm Druck geht dann bei 50—70° ein terpenartiger Körper über. Der Rückstand ist schwach gelblich durchsichtig, beinahe fest. Derselbe wird zur Abscheidung des Kautschuks in Äther aufgenommen und mit Alkohol wieder ausgefällt.

Nach einigen Tagen Trocknens über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator nimmt das Produkt ganz die Eigenschaften eines guten Kautschuks an, ist elastisch und

[1]) Harries, diese Annalen 383, 175 (1911).
[2]) Diese Annalen 383, 192 (1911).

Digitized by Google

nicht mehr klebrig. Die Analyse dieses so bereiteten Körpers ergab Zahlen, die man gewöhnlich bei nicht mit besonderer Sorgfalt gereinigtem Kautschuk erhält.

0,2070 g gaben 0,6565 CO_2 und 0,2159 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,2	86,5
H	11,8	11,6

Derivate des Piperylenkautschuks.

Dieser Kautschuk ähnelt dem Isoprenkautschuk in vielen Beziehungen, so daß es gar nicht leicht ist, festzustellen, ob er mit ihm identisch oder von ihm verschieden ist.

So verhält er sich gegenüber der salpetrigen Säure ganz genau wie dieser, liefert bei kurzer Nitrosierung ein unlösliches Nitrosit, welches beim Stehen mit salpetriger Säure in Benzollösung in einen gelben, amorphen Körper übergeht, der von Essigester und Aceton leicht aufgenommen wird und sich nach dreimaligem Umfällen aus Essigester und Petroläther bei 162—164° unter Aufschäumen zersetzt, ganz ähnlich wie das Nitrosit „c" des Isoprenkautschuks.

Auch das Bromid, welches sehr veränderlich ist, kann man nicht von demjenigen des Isoprenkautschuks unterscheiden, ohne damit jedoch behaupten zu wollen, daß es identisch damit sei. Man sieht nur wieder, wie schwierig es ist, mit Hilfe der Nitrosite oder Bromide Identitätsnachweise führen zu wollen.

Viel besser gelingt dies mit Hilfe des Diozonids, welches schon an und für sich in seinen Eigenschaften vom Isoprenkautschukdiozonid abweicht und sich besonders bei der Spaltung ganz anders verhält.

Nitrosite.

Nitrosit „a". Der Piperylenkautschuk wurde in Benzol gelöst und bis zur Sättigung der Lösung mit Salpetrigsäuregas behandelt. Die abgeschiedene, gelb-

Digitized by Google

grüne, gelatinöse Masse wird nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Aceton und Essigester hart und läßt sich zu einem gelben Pulver zerreiben, das den Zersetzungspunkt 118—122° anzeigt. Obwohl es nicht sehr wahrscheinlich ist, daß diese Verbindung eine konstante oder normale Zusammensetzung besitzt, wurde sie dennoch analysiert. Die Werte stimmen nicht mit den für die Formel $C_{10}H_{16}N_2O_3$ berechneten Werten, wohl aber mit denen für $C_{10}H_{16}N_2O_5$ überein. Indessen müßten darüber noch weitere Untersuchungen angestellt werden, ehe man diese Formel endgültig akzeptiert.

0,1279 g gaben 0,2379 CO_2 und 0,0770 H_2O.
0,1792 g „ 19,3 ccm Stickgas bei 19° u. 755,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{16}N_2O_5$	Gef.
C	50,00	50,47
H	6,66	6,73
N	11,66	12,25

Nitrosit „c“. Suspendiert man das Nitrosit „a“ in einer Lösung von Salpetrigsäuregas in Benzol oder Essigester, so verwandelt es sich binnen 24 Stunden in ein Produkt, welches nunmehr leicht von Essigester oder Aceton aufgenommen wird. Nach dreimaligem Umfällen aus Essigester-Petroläther zeigt es den Zersetzungsp. 162 bis 164°. Nach wiederholter Behandlung mit Salpetrigsäuregas in Essigesterlösung in der früher beschriebenen Weise[1]) erhält man ein Produkt von folgender Zusammensetzung.

0,1274 g gaben 0,2024 CO_2 und 0,0654 H_2O.
0,1731 g gaben 20,2 ccm Stickgas bei 20° u. 752,7 mm Druck.

	Ber. für $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_4$	Gef.
C	41,52	43,22
H	5,23	5,70
N	14,45	13,32

Es stimmt also annähernd auf die Formel des *Nitrosits „c“*, indessen sind doch größere Abweichungen als beim Isoprenkautschuk vorhanden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4429 (1902).

Digitized by Google

Bromid. Der Piperylenkautschuk wurde in 20 g Chloroform gelöst und unter guter Kühlung 2 Mol. Brom, durch Chloroform verdünnt, eingetragen. Zuletzt blieb die braune Farbe des Broms stehen. Da sich kein festes Produkt abschied, wurde im Vakuum eingedampft und der feste blättrige gelbe Rückstand, Ausbeute 2,05 g statt 2,01 g aus 0,6 g Kautschuk, dreimal aus Chloroform und Äther umgefällt. Der Körper wird auch von Petroläther und Alkohol nicht aufgenommen. Er bildet in diesem Zustande ein blaßgelbes amorphes Pulver, welches sich beim Erhitzen bei 140° schwach braun färbt, bei 150° dunkel wird und bei 150—160° unter Zersetzung Bromwasserstoff abgibt. Beim Stehen im Exsiccator verliert es ständig Bromwasserstoff, so daß die Resultate der Analyse I zwischen den für $C_{10}H_{16}Br_4$ und $C_{10}H_{15}Br_3$ berechneten Werten liegen.

Nach weiterem zweimaligen Umfällen scheint nach den Ergebnissen der Analyse II die Abspaltung von Bromwasserstoff vollständig geworden zu sein.

I. 0,1708 g gaben 0,1918 CO_2, 0,0629 H_2O und 0,1116 Br (nach Dennstedt).

II. 0,1786 g gaben 0,2077 CO_2, 0,0725 H_2O und 0,1138 Br (nach Dennstedt).

	Ber. für		Gef.	
	$C_{10}H_{16}Br_4$	$C_{10}H_{15}Br_3$	I	II
Br	70,18	64,00	65,34	63,72
H	3,51	4,00	3,62	4,51
C	26,32	32,00	30,62	31,71

Ähnliche Erscheinungen sind auch früher bei der Bromierung des Isoprenkautschuks beobachtet worden. Man ist aber nicht berechtigt, von einer Identität dieser Bromide verschiedener Herkunft zu sprechen.

Diozonid. Der Kautschuk wurde genau in der früher beschriebenen Weise mit gewaschenem Ozon behandelt, bis die Chloroformlösung nicht mehr Brom entfärbte. Nach dem Abdampfen des Chloroforms im Vakuum hinterblieb ein farbloser Sirup, der durch dreimaliges Lösen in Essigester und Fällen mit Petroläther gereinigt wurde.

Digitized by Google

Nach einigem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure wurde er hart und spröde. Er zeigt die gewöhnlichen Ozonideigenschaften und verpufft, erhitzt, sehr lebhaft. Nach den Resultaten der Analyse liegt ein ziemlich reines normales Diozonid vor. Nach den äußeren Eigenschaften zu schließen, ist es von dem normalen Isoprenkautschukdiozonid verschieden.

I. 0,1223 g gaben 0,2222 CO_2 und 0,0787 H_2O.
II. 0,1330 g „ 0,2126 CO_2 „ 0,0828 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gef. I	Gef. II
C	51,72	49,55	51,80
H	6,90	7,19	6,94

Analyse II stammt von einem Präparat, welches durch 5stündiges Überozonisieren mit stärkstem Ozon bereitet worden war. Hieraus ergibt sich, daß der Piperylenkautschuk nur sehr schwer in ein *Diozozonid* übergeführt werden kann.

Molbestimmung kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat.

I. 0,2376 g gaben in 21,65 g Eisessig: 0,185° Depr.
II. 0,2439 g „ in 20,58 g „ : 0,189° „

	Ber.	Gef. I	Gef. II
Mol.	232	231,4	244,5

In den Essigester-Petroläther-Mutterlaugen blieb beim Eindampfen im Vakuum ein farbloser dickflüssiger Sirup zurück, der ebenfalls Ozonideigenschaften aufwies.

Spaltungsgeschwindigkeit.

1,543 g in 13,2 ccm Wasser (125°):
nach 15′ wurden gespalten 1,241 g
„ 30′ „ „ 1,321 g
„ 45′ „ „ fast nichts,

umgerechnet auf 11,6 g Diozonid in 100 ccm H_2O ergeben sich folgende Zahlen:

nach 15′ wurden gespalten 9,3 g
„ 30′ „ „ 9,9 g

Die Spaltungskurve, die sich mit diesen Werten aufstellen läßt, ist mit den anderen Kurven in Fig. 1 wiedergegeben worden.

Digitized by Google

Untersuchung der Spaltungsprodukte.

Unter den Spaltungsprodukten, die in der früher beschriebenen Weise verarbeitet wurden, gelang es nicht, den Lävulinaldehyd mittelst seiner Phenylhydrazinverbindung in irgendwie nennenswerten Mengen nachzuweisen. Dennoch gaben sowohl die wäßrigen Verläufe wie die öligen Fraktionen nach der Destillation unter 12 mm Druck stark die Pyrrolprobe, ebenso reduzierten sie Fehlingsche Lösung in der Kälte.

Man erhält zunächst zwei Fraktionen:

I. von 35—50° wenig,

II. von 50—150° Hauptanteil (liefert mit Phenylhydrazin und Salzsäure eine kaum wahrnehmbare Trübung, also Lävulinaldehyd nicht zugegen),

III. Rückstand; er bildet an den Gefäßwandungen farblose Krystalle, wahrscheinlich α-Methylbernsteinsäure, sie konnte aber der geringen Menge wegen nicht näher identifiziert werden.

Fraktion II wurde nochmals destilliert und wieder in zwei Fraktionen zerlegt.

Fraktion I 50—100°, 12 mm, gelbes Öl, in Wasser leicht löslich, gibt mit essigsaurem p-Nitrophenylhydrazin einen orangeroten Niederschlag, der aber zu einer schwarzbraunen Masse verschmiert und deshalb nicht weiter untersucht werden konnte.

Fraktion II 100—150°, dunkelbraunes Öl, in Wasser löslich, reduziert stark. Der schwarzbraune Niederschlag mit Phenylhydrazin konnte durch Umfällen aus Alkohol und Petroläther schließlich in ein hellbraunes, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt zu 150—155° übergeführt werden.

Da bei wiederholten Malen auf diese Weise kein aldehydisches Produkt isoliert werden konnte, aus welchem sich ein wohldefiniertes festes Derivat herstellen ließ —, es schienen immer dabei peroxydartige Verbindungen aufzutreten —, versuchten wir die Bildung derselben zu

Digitized by Google

umgehen, indem wir das Diozonid in ätherischer Lösung mit einem Reduktionsmittel behandelten.

Zu diesem Zweck wurde der neuerdings häufig angewandte Kupferwasserstoff[1]) benutzt. Man erhielt aber hierbei nur dieselben Resultate wie bei der direkten Spaltung des Diozonids mit Wasser.

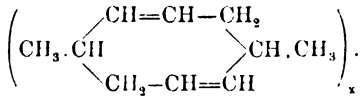
Es scheint aber doch nicht zweifelhaft, daß in den um 70—90° siedenden Fraktionen der Methylsuccindialdehyd

$$\begin{array}{l} CH_3.CH.CHO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2.CHO \end{array}$$

enthalten ist.

Im Anschluß an diese Arbeit sollen Versuche des Hrn. Seitz mitgeteilt werden, die sich mit der Isolierung dieses Körpers durch Oxydation des 2,4-Dihydrotoluols beschäftigen.

Wenn der Methylsuccindialdehyd bei der Spaltung des Piperylenkautschuks wirklich entstehen sollte, so kommt für ihn selbst nur die Formel eines polymeren Derivates des 1,5-Dimethylcyclooktadiens (2,6) in Betracht, wie sich nach der Bildungsweise aus Piperylen gemäß dem früher angegebenen Polymerisationsschema voraussehen läßt.



Nebenprodukte bei der Polymerisation des Piperylens.

Wie vorhin beschrieben, entsteht bei der Darstellung des Piperylenkautschuks ein Terpen als Nebenprodukt, welches bei der Destillation im Vakuum bei 50—70° übergeht. Zur weiteren Verarbeitung wurde es zunächst unter gewöhnlichem Druck fraktioniert, wobei sich die Fraktion 165—180° als Hauptanteil gesondert auffangen ließ; hiervon siedete die größte Menge unter 11 mm

[1]) Vorländer und Meyer, diese Annalen **320**, 143 (1902); vgl. ferner Wohl und Mylo, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 328 (1912).

Digitized by Google

Druck bei 58—59°. Dies farblose Öl zeigte einen eigentümlichen scharfen Geruch und unterscheidet sich von dem bei der Isoprenpolymerisation entstehenden Nebenprodukt in verschiedenen Beziehungen. Der Siedepunkt des letzteren liegt bei 68—70° unter 15 mm Druck, ist also höher.

Weiter erhält man bei der Bromierung aus dem Isoprenterpen *Dipententetrabromid* vom Schmelzp. 116°, wenn auch nicht in guter Ausbeute.

Im Piperylenterpen konnte kein *Dipenten* nachgewiesen werden, indessen schied sich ein krystallinisches Bromid in kleiner Menge ab, welches bei 178° schmolz.

0,1879 g gaben 0,6059 CO_2 und 0.1964 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,23	87,97
H	11,76	11,67

$d_4^{20,5} = 0{,}8313$, $n_D^{20,5} = 1{,}46916$, n_α 1,46620, n_γ 1,48373.

Molrefraktion MR_D ber. f. $C_{10}H_{16}$ 2 45,24, gef. 45,62.

Moldispersion $M_\alpha - M_\gamma$ ber. 1,426, gef. 1,4247.

Das Terpen lieferte bei der Behandlung mit Salzsäuregas in Eisessig ein dunkles Öl, aus dem sich bei längerem Stehen eine geringe Menge farbloser Krystalle abschied. Die Probe auf *Terpinennitrosit* verlief negativ.

Diozonid. Diese Verbindung wurde in Chloroformlösung mit gewaschenem Ozon dargestellt, nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man einen dicken, farblosen Sirup, der durch Umfällen aus Essigester-Petroläther gereinigt werden kann.

Er wird dann bald fest und zerfällt zu einem weißen Pulver, welches beim Erhitzen verpufft.

0.1244 g gaben 0,2390 CO_2 und 0,0807 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_6$	Gef.
C	51,73	52,40
H	6,90	7,12

Molbestimmung kryoskopisch nach Raoult im Beckmannschen Apparat.

0,2045 g gaben in 33,68 g Eisessig: 0,095° Depr.

	Ber.	Gef.
M	232	217,1

Digitized by Google

Spaltungsgeschwindigkeit.

5,05 g in 43,7 ccm Wasser bei 125°:
nach 15′ waren zersetzt 4,81 g
„ 30′ „ „ 4,85 g
umgerechnet auf 11,6 Ozonid in 100 ccm H_2O:
nach 15′ waren zersetzt 11,05 g
„ 30′ „ „ 11,14 g

Das Diozonid zeigt also eine sehr große Zersetzlichkeit. Die Spaltungskurve ist sehr steil.

Die Untersuchung der Spaltungsprodukte führte bisher nicht zu einem endgültigen Ergebnis, da nicht genügend Material beschafft werden konnte.

Man erhält fünf Fraktionen unter 15 mm Druck.

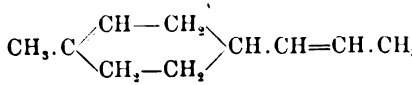
Fraktion I, bei 30°, reduziert ammoniakalische Silberlösung: hauptsächlich Wasser (Acetaldehyd?).

Fraktion II, 30—60°, farbloses Öl, reduziert stark Fehlingsche Lösung, gibt mit p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung einen orangeroten Niederschlag, der sich nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 115 bis 120° dunkel färbt und bei 145—150° schmilzt, also augenscheinlich noch nicht rein war.

Fraktion III, 80—100°, farbloses Öl, reduziert kräftig in der Kälte. Gibt mit p-Nitrophenylhydrazon ein schönes gelbbraunes Hydrazon, welches bei etwa 100 bis 105° schmilzt.

Fraktion IV, 150—200° (unter teilweiser Zersetzung), dickes braunes zähflüssiges Öl, anscheinend eine Aldehydosäure, da daraus ebenfalls ein p-Nitrophenylhydrazon, Schmelzpunkt etwa 166—167°, gewonnen werden konnte.

Keine der Fraktionen liefert die Pyrrolprobe. Es scheint ein Gemisch von isomeren Terpenen vorzuliegen, in denen vielleicht der Körper



vorwiegt.

Digitized by Google

II. Natriumpiperylenkautschuk.

Das Piperylen verhält sich beim mehrtägigen Erwärmen mit metallischem Natrium im Einschlußrohr auf 60° ganz ähnlich wie das Isopren, es wird gelb bis braun und zähflüssig. Die Isolierung des Kautschuks erfolgt in derselben Weise wie früher, durch Lösen des Produktes in Äther und Fällen mit Alkohol. Dasselbe ballt sich dabei zu einer zähen farblosen Masse zusammen, die aber auch nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator wenig elastisch wird und klebrig bleibt. Sie liefert ein *Nitrosit*, welches sich bei 140—145° unter Braunfärbung zersetzt. Die Ergebnisse der Analyse dieses Körpers weichen stark von denen des normalen Piperylenkautschuknitrosits „c" ab. Auch ein *Bromid*, welches in Essigäther leicht aufgenommen wird, konnte isoliert werden, dasselbe zeigte aber ebenfalls bei der Analyse von denen der normalen Verbindung abweichende Werte.[1])

Über das 1-Methylcyclohexadien-(2,4).

(In Gemeinschaft mit *Richard Seitz.*)

Wenn man dem p-Methylcyclohexanol die Elemente des Wassers entzieht, darauf an das Δ_3-Methylcyclohexen Brom anlagert und wieder 2 Mol. Bromwasserstoff abspaltet, so sollte man zu dem $\Delta_{2,4}$-Dihydrotoluol gelangen. Dieses ist in seiner optisch-aktiven Form zwar schon von Zelinsky und Gorsky[2]) beschrieben worden, indessen erschien die Methode, welche von ihnen angewandt worden ist, — Erhitzen des Dibrommethylcyclohexans mit Chinolin —, nicht einwandfrei. Denn beim Dibromcyclohexan ist früher[3]) gezeigt worden, daß mit Chinolin daraus kein reines $\Delta_{1,3}$-Dihydrobenzol gewonnen werden

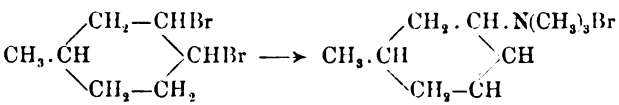
[1]) Vgl. W. Schönberg, Inaug.-Diss. Kiel 1913.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2479 (1908).

[3]) Harries, v. Splava Neymann, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 693 (1909).

Digitized by Google

kann. Wir benutzten daher das kürzlich für die Bereitung des reinen $\Delta_{1,3}$-Dihydrobenzols ausgearbeitete Verfahren.[1]) Das 1-Methyl-3,4-dibromcyclohexan wurde mit Trimethylamin umgesetzt, wobei unter Abspaltung eines Mol. Bromwasserstoff das ungesättigte quaternäre Ammoniumbromid glatt entsteht:



Dieses wird mit Silberoxyd umgesetzt und erzeugt beim Erhitzen 1-Methylcyclohexadien-(2,4). Die physikalischen Konstanten des nach dieser Methode bereiteten Präparates zeigten keine so große Abweichung von denjenigen, welche Zelinsky und Gorsky angegeben haben, wie man nach den Erfahrungen beim Cyclohexadien hätte erwarten sollen, nur der Siedepunkt liegt nicht unerheblich niedriger.

Das $\Delta_{2,4}$-Dihydrotoluol nimmt nach Willstätter[1]) bei der Hydrierung 2 Mol. Wasserstoff auf und liefert in geeigneter Weise behandelt ein normales Diozonid, woraus seine zweifach ungesättigte Natur deutlich hervorgeht.

Δ_3-Methylcyclohexen vom Siedep. 102—103° wurde durch Erhitzen von p-Methylcyclohexanol mit geschmolzenem Kaliumdisulfat in einer Ausbeute von etwa 60 Proz. erhalten.

1-Methyl-3,4-dibromcyclohexan entsteht daraus durch Eintragen von 1 Mol. Brom in Eisessiglösung. Es siedet bei 94—95° unter 12 mm Druck. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Methylcyclohexentrimethylammoniumbromid.

Das Dibromid wird im Einschlußrohr mit einer 33 prozentigen, absolut alkoholischen Lösung von Trimethylamin im Verhältnis von 1 : 2 Mol. etwa 20 Stunden

[1]) Harries, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 809 (1912); vgl. Willstätter, ebenda **45**, 1475 (1912).

Digitized by Google

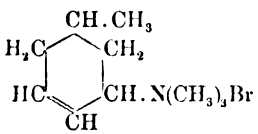
auf etwa 95° im Einschlußrohr erhitzt. Nach dem Erkalten wird vom ausgeschiedenen Trimethylamin-Hydrobromid abgepreßt, die bräunliche Mutterlauge auf ein geringes Volum im Vakuum eingeengt und mit Äther im Überschuß versetzt. Das ausgeschiedene weiße Ammoniumsalz enthält noch Trimethylammoniumbromid, welches aber nicht schwer durch fraktionierte Fällung abgetrennt werden kann. Nach mehrfachem Umfällen aus Alkohol-Äther erhält man das Salz ganz rein. Es ist in Wasser leicht löslich, diese Lösung entfärbt Brom nicht, wohl aber verdünntes Permanganat. Der Schmelzpunkt liegt bei 166—167°. Die Ausbeute betrug aus 95 g Dibromid ungefähr 60 g Salz.

0,1937 g gaben 0,3612 CO_2 und 0,1490 H_2O und 0,0667 Br (nach Dennstedt).

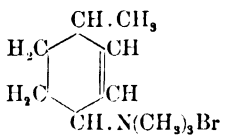
0,1685 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 23° und 767,7 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{20}NBr$	Gef.
C	51,26	50,86
H	8,61	8,61
Br	34,14	34,43
N	5,98	6,22

Aus dem 3,4-Dibrom-1-methylcyclohexan können zwei isomere Ammoniumsalze entstehen,



und



Es wäre möglich, daß das von uns analysierte Salz ein Gemenge dieser beiden Verbindungen darstellt. Für die Abspaltung des Trimethylamin ist es aber gleichgültig, wo die Ammoniumgruppe eingetreten ist, da sich aus beiden dasselbe 1-Methylcyclohexadien-2,4 bilden muß.

1-Methylcyclohexadien-2,4.

Das Ammoniumbromid wurde in verdünnter wäßriger Lösung mit Silberoxyd umgesetzt, die Base im Vakuum vom Wasser möglichst befreit und dann unter gewöhn-

Digitized by Google

lichem Druck trocken destilliert. Der auf dem wäßrigen Destillat schwimmende Kohlenwasserstoff wurde abgehoben, mit sehr verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schließlich über Natrium rektifiziert, Siedep. 100,5—101,5° bei 762 mm (Zelinsky gibt 105,5 bis 106° an). Die Ausbeute betrug aus 60 g etwa 14,0 g. Die wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit besitzt angenehm süßlichen Geruch und oxydiert sich leicht an der Luft zu einem zähen Sirup.

0,1076 g gaben 0,3518 CO_2 und 0,1024 H_2O.

	Ber. für C_7H_{10}	Gef.
C	89,28	89,20
H	10,72	10,65

$D^{22,5}_4 = 0{,}8252°$; $n_D^{22,5} = 1{,}46619$; $n_\alpha = 1{,}46225$; $n_\gamma = 1{,}48519$.

Mol.-Refr. MR_D ber. 2$\overline{|}$ 31,43 gef. 31,58

Mol.-Disp. $M_\alpha - M_\gamma$ „ 1,09 „ 1,32

Exaltation 0,23 oder 20 Proz.

Zelinsky hat angegeben: $D^{20}_4 = 0{,}8274$, $n_D^{20} = 1{,}4680$; Mol.-Refr. MR_D ber. 2$\overline{|}$ 31,43, gef. 31,61.

Bei der *Bromierung* konnten wir in Bestätigung seiner Befunde feststellen, daß 1 Mol. Brom sehr schnell, das 2. Mol. Brom aber sehr langsam aufgenommen wird. Ein krystallisiertes Tetrabromid konnte ebenfalls nicht beobachtet werden.

Bei der *Hydrierung* nach Willstätter[1]) mit Platinschwarz absorbierten 0,1202 g Kohlenwasserstoff bei 761 mm und 20,5° 54,4 ccm Wasserstoff, im Verlauf von 3 Stunden war die Absorption beendet; umgerechnet auf 760 mm und 0° ergeben sich 50,66 ccm, während sich für C_7H_{14} 57,32 ccm berechnen. Daraus läßt sich folgern, daß der Körper ein zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoff ist.

Diozonid. In dem beschriebenen Methylcyclohexadien liegt ein Kohlenwasserstoff mit einem System konjugierter Doppelbindungen vor. Nach früherer Erfahrung war zu

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

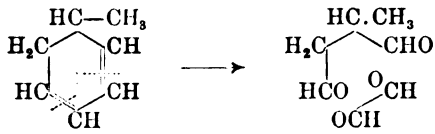
erwarten, daß derselbe sich schwierig ozonisieren läßt und daß das ausfallende Ozonid ein Gemisch von $C_7H_{10}O_3$ und $C_7H_{10}O_6$ sein würde. Arbeitet man in Tetrachlorkohlenstofflösung mit gewaschenem Ozon, so scheidet sich eine Gallerte ab, die beim Waschen mit Äther fest wird; diese ergab Werte bei der Analyse, die in der Tat auf ein solches Gemisch hindeuteten. Sehr gute Resultate erhielt man aber, als ein Lösungsmittel angewandt wurde, aus dem sich das Ozonid nicht abschied und unter Benutzung von stärkstem nicht gewaschenem Ozon (18—20 prozentigen). Das Chloroform wird nach der Absättigung im Vakuum abgedampft, wobei ein dickes, in Äther lösliches Öl zurückblieb, das beim Trocknen ohne weitere Reinigung folgende Werte ergab:

0,1240 g gaben 0,2012 CO_2 und 0,0630 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{10}O_6$	Gef.
C	44,19	44,25
H	5,30	5,68

Aus 7,5 g Dihydrotoluol erhielt man 12,4 g Diozonid, welches beim Erhitzen verpufft. Diese Methode ist daher zur Absättigung von Kohlenwasserstoffen mit konjugierter Doppelbindung zu empfehlen.

Spaltung des Diozonids. Hierbei sollte Methylsuccindialdehyd und Glyoxal entstehen:



Es kam uns besonders darauf an, den ersteren zu isolieren, da er noch nicht beschrieben wurde und seine Kenntnis für das Studium der Spaltungsprodukte der Terpen-Körper-Ozonide von Wichtigkeit ist. Wir führten zuerst die Zersetzung mit Eisessig, darauf, als viel peroxydartige Beimengungen unter den Reaktionsprodukten gefunden wurden, mit Eisessig unter Zusatz von etwas Ameisensäure aus; aber auch hier waren die Resultate nicht besser.

Digitized by Google

Infolgedessen entschlossen wir uns zur *Reduktion des Diozonids* und benutzten hierbei das Kupferhydrür.[1])

12,2 g Diozonid werden in abs. Äther gelöst und hierhinein etwa 13,0 g in Äther suspendiertes Kupferhydrür in kleinen Portionen eingetragen, dann wurde das Ganze 24 Stunden geschüttelt und zuletzt noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, der Äther im Vakuum abdestilliert, der ölige Rückstand (8,3 g) unter 15 mm Druck fraktioniert.

I.	Fraktion 35—100 (Hauptanteil 70—80°)	2,5 g.
II.	„ 100—155°	2,5 g.
III.	Rückstand	3,5 g.

Fraktion I liefert die Pyrrolprobe und reduziert in der Kälte Fehlingsche Flüssigkeit, es besteht kein Zweifel, daß in ihr der gesuchte Dialdehyd vorhanden ist. Derivate wollten sich aber nicht isolieren lassen. Nur mit *p-Nitrophenylhydrazin* in 50 prozentiger essigsaurer Lösung schied sich ein flockiges *Hydrazon* ab, welches aus Alkohol mit Wasser umgefällt wurde. Es zersetzt sich bei 163°.

Nach den Resultaten der Elementaranalyse hatten wir aber auch hier keine reine Verbindung in den Händen.

0,0978 g gaben 0,1928 CO_2 und 0,0482 H_2O.
0,1392 g „ 23,4 ccm Stickgas bei 21° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_6O_4$	Gef.
C	55,10	53,77
H	4,90	5,52
N	22,7	19,19

Wahrscheinlich liegt ein Gemisch mit dem Nitrophenylhydrazon der *Halbaldehydosäure* vor, die hauptsächlich in der *zweiten Fraktion* enthalten ist. Dieselbe reduziert ebenfalls stark Fehlingsche Lösung, liefert aber nicht die Pyrrolreaktion. Mit p-Nitrophenylhydrazin wird ein sehr ähnliches Hydrazon wie das beschriebene erzeugt. Die Untersuchung soll später fortgesetzt werden.

[1]) Vorländer, Meyer, diese Annalen **320**, 143 (1902); Wohl, Mylo, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 328 (1912).

Digitized by Google

IV. Zur Kenntnis des normalen Butadienkautschuks;

von *C. Harries.*

In meiner ersten Abhandlung über diesen Körper habe ich keine Derivate desselben näher beschrieben. Es lag dies daran, daß der bei 110° polymerisierte Kautschuk so sehr schwer in Lösung gebracht werden konnte. Jetzt ist diese Schwierigkeit behoben worden. Wendet man auf je 1 g Kautschuk, der vorher durch längeres Erhitzen im Vakuum auf 100° im Ölbade von Terpen möglichst befreit war, 80—100 ccm Tetrachlorkohlenstoff an und erwärmt 12 Stunden im Einschlußrohr im Schüttelofen auf etwa 80°, so gelingt es ganz gut, das Produkt in Lösung zu bringen. Zur weiteren Reinigung wird dann die Hälfte des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol gefällt. Der umgefällte Stoff, eine gelbliche zähe Masse, kann nun durch kurzes Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff am Rückflußkühler leicht wieder aufgelöst werden. Allerdings verliert man beim Umfällen nicht unerheblich an Material. Von vornherein leichter löslich ist die Verbindung, welche durch Polymerisation des Butadiens bei niederer Temperatur gewonnen wird.

Bei 105° dauert die Polymerisation etwa 4 Wochen, nach welcher Zeit der Röhreninhalt ganz erstarrt ist. Bei noch niederern Temperaturen, unter 100°, erhält man das schönste Produkt, doch muß dann ein mehrmonatliches Erhitzen erfolgen. Dasselbe ist ganz weiß, durchsichtig und äußerst zähe.

Diozonid. Zur Bereitung desselben wurde (aus Materialmangel) kein umgefällter, sondern nach dem Abdestillieren des Terpens im Vakuum direkt mit Tetrachlorkohlenstoff in Lösung gebrachter Kautschuk benutzt, und etwa 5 prozentiges gewaschenes Ozon eingeleitet. Das Ozonid fällt als gelatinöse Masse aus, die nach dem Absaugen und Waschen mit Äther zu einem festen Pulver zerfällt. Ausbeute aus 12,5 g Kautschuk

Digitized by Google

nur 9,5 g Ozonid, d. i. etwa 50 Proz. Die Verbindung ist ganz unlöslich, sehr explosiv, färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelblich und zersetzt sich nach etwa 8 Tagen unter Bräunung. Sie wird beim Kochen mit Wasser schwer gespalten, wobei Gasentwicklung zu beobachten ist; die wäßrige Lösung liefert selbst mit Titansäure keine Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd. Die Pyrrolprobe fällt sehr stark aus. Alle diese Eigenschaften gleichen denen des Diozonids des Cyclooktadiens[1]), welches ich früher beschrieben habe.

0,1248 g gaben 0,2106 CO_2 und 0,0639 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{12}O_6$	Gef.
C	47,03	46,02
H	5,92	5,72

Zersetzungsgeschwindigkeit: 9,5 g Diozonid in 95 ccm Wasser. Zersetzung halbstündlich gemessen.

	Butadienkautschuk	*Cyclooktadien* angewandt 9,8 g
in 30′	wurden gespalten 5,9 g,	3,45 g,
in 60′	wurden gespalten 7,7 g,	7,66 g,
in 90′	wurden gespalten 8,5 g,	9,00 g,
in 120′	wurden gespalten 8,5 g,	9,01 g.

Die sich aus diesen Zahlen ergebende Spaltungskurve deckt sich im wesentlichen mit der des Cyclooktadiendiozonids, dessen Zersetzungsgeschwindigkeit zum Vergleich daneben gestellt worden ist (vgl. Fig. 2).

Isolierung der Spaltungsprodukte.

Die wäßrige Lösung wurde im Vakuum eingeengt, wobei ein Teil des Succindialdehyds mit den Wasserdämpfen überging. Der später bei der Fraktionierung in Fraktion I, Siedep. 50—120° unter 16 mm Druck, übergehende Succindialdehyd, der zum Teil in der Destillationsröhre glasig erstarrte, wurde zu der wäßrigen Lösung gegeben und das Ganze mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Hierbei schied sich das Hydrazon alsbald in fester Form ab, welches nach dem Trocknen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 674 (1908).

Digitized by Google

2,06 g wog. Bei der gleichen Zersetzung des Cyclooktadiendiozonids wurden aus 9,8 g 1,9 g erhalten.

Fraktion II, 120—200° (das Thermometer stieg sehr schnell), bestand zum größten Teil aus krystallinischer

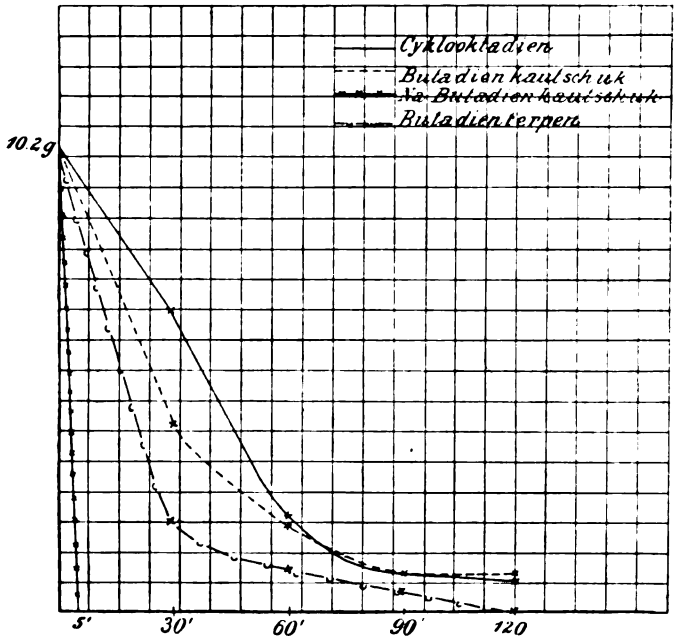
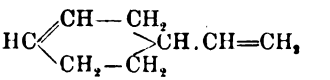


Fig. 2.

Bernsteinsäure. Die Menge konnte infolge eines Versehens nicht quantitativ bestimmt werden.

Um den Einfluß kennen zu lernen, welchen eine Beimengung des *Butadienterpens*, dessen Formel zu



früher angegeben worden ist, auf die Spaltungsgeschwindigkeit des Butadienkautschukozonids hervorzurufen imstande ist, habe ich das Diozonid dieser Verbindung in Gemeinschaft mit Hrn. W. Schönberg genauer untersucht und seine Spaltungskurve extra bestimmt. Das

Digitized by Google

Terpendiozonid ähnelt zwar äußerlich dem des normalen Butadienkautschuks in manchen Stücken, es ist ebenfalls ein weißes, unlösliches Pulver, aber nicht so explosiv, auch zersetzt es sich beim Kochen mit Wasser schneller; das wäßrige Destillat liefert nicht die Pyrrolprobe, und die Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd fällt positiv aus.

10,27 g in 100 ccm H_2O, halbstündliche Wägung:
in 30′ wurden gespalten 8,03 g,
in 60′ wurden gespalten 9,0 g,
in 90′ wurden gespalten 10,39 g,
in 120′ wurden gespalten unverändert.

Daraus ergibt sich, daß eine Beimengung dieses Terpenozonids in der Tat einen Einfluß auf den Abfall der Spaltungskurve ausüben kann (vgl. Fig. 2).

Bromid des normalen Butadienkautschuks.

Versetzt man eine Lösung des Kautschuks in Tetrachlorkohlenstoff mit einer solchen von Brom im gleichen Lösungsmittel, bis das Brom nicht mehr entfärbt wird, so fällt eine hellgelbe, amorphe Masse aus, die nach dem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Äther weiß und fest wird. Von Schwefelkohlenstoff wird sie nicht aufgenommen, dagegen löst sie sich in Chlorbenzol. Sie besitzt keinen genauen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich über 100° ganz allmählich unter Abgabe von Bromwasserstoff.

Das Produkt wurde verschiedentlich von neuem dargestellt und analysiert, man erhielt aber keine übereinstimmenden Analysenresultate, es scheint sehr leicht Bromwasserstoff abzugeben.

I. 0,2128 g gaben nach Carius 0,3519 AgBr.
II. 0,2234 g „ „ „ 0,3768 AgBr.
III. 0,2002 g „ „ „ 0,2935 AgBr.

	Ber. für			Gef.		
	$C_8H_{12}Br_4$	$C_8H_{11}Br_3$	$C_8H_{10}Br_2$	I	II	III
Br	74,73	69,14	60,1	70,37	71,8	62,4[1])

[1]) Das nach Ostromysslenski durch Sonnenlicht polymerisierte Vinylbromid ähnelt dem oben beschriebenen Bromid in manchen

Digitized by Google

Man kann nicht von einem bestimmten Körper sprechen. Da die anderen Kautschukarten sich bei der Bromierung ähnlich verhalten, so neige ich der Ansicht zu, daß die Bromide gar keine regelmäßige Zusammensetzung besitzen, sondern Adsorptionsverbindungen oder Perbromide der Colloide sind, die sich dann unter Bromwasserstoffabgabe allmählich zersetzen.

Nitrosite. Leitet man in der früher beschriebenen Weise Salpetrigsäuregas in eine Tetrachlorkohlenstofflösung des Butadienkautschuks bis zur Sättigung ein und filtriert den Niederschlag sofort ab, so erhält man ein gelbes, amorphes Pulver, welches durch Essigester zum größten Teil aufgenommen wird. Das unlösliche Produkt hat keinen Schmelzpunkt und wird gegen 200° schwarz (Analyse I).

Die lösliche Verbindung zeigte nach dreimaligem Umfällen aus Essigester-Petroläther den schon früher angegebenen Zersetzungs- und Schmelzpunkt von 80 bis 85° (Analyse II und III).

I. 0,0894 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 17° u. 756 mm Druck.
II. 0,1246 g „ 0,1949 CO_2 und 0,0553 H_2O.
III. 0,1293 g „ 13,7 ccm Stickgas bei 15° u. 757 mm Druck.
IV. 0,1255 g „ 0,1996 CO_2 und 0,0585 H_2O.
V. 0,1352 g „ 12,1 ccm Stickgas bei 16° u. 755 mm Druck.
VI. 0,1212 g „ 12,3 ccm „ „ 20° „ 758 mm „ .

	Ber. für $C_8H_{12}N_2O_6$	Gef. I	II	III	IV	V	VI
C	41,01	—	42,66	—	43,38	—	—
H	5,17	—	4,96	—	5,21	—	—
N	11,97	11,23	—	12,35	—	10,38	11,58

Da die Substanz von Analyse IV und V weniger Stickstoff als die vorangehenden Bestimmungen ergeben hatte, wurde sie nochmals in Essigäther aufgenommen und mit Salpetrigsäuregas erschöpfend behandelt. Nach

---

Punkten. Bei der Analyse erhält man aber Zahlen, die ziemlich genau auf die Formel $C_8H_{12}Br_4$ stimmen. Es ist außerordentlich schwer, bei solchen amorphen Produkten zu beweisen, ob sie identisch sind oder nicht.

Digitized by Google

dem Umfällen aus Essigester-Ligroin besaß sie noch denselben Schmelzpunkt, ergab aber bei der Analyse (VI) einen etwas höheren Stickstoffgehalt. Nach diesen Ergebnissen scheint hier in der Tat ein Produkt von konstanter Zusammensetzung vorzuliegen, die Formel $C_8H_{12}N_2O_6$ habe ich aber nur unter allem Vorbehalt aufgestellt.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung genoß ich die Unterstützung des Hrn. Dr. F. Evers, dem ich hierfür besten Dank ausspreche.

Vergleichende Untersuchungen über die Wärmepolymerisationsprodukte und die Autopolymerisate des β,γ-Dimethylbutadiens;

von *C. Harries.*

(Nachtrag zur zweiten Abhandlung.)

(Eingelaufen am 10. Januar 1913.)

In der vorstehenden Abhandlung habe ich die Methode beschrieben, welche ich benutzte, um die verschiedenen Kautschukarten zu vergleichen und auf ihre Identität zu prüfen. Dieselbe besteht darin, daß man die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diozonide und Dioxozonide gegen Wasser maß und die Spaltungsprodukte quantitativ bestimmte.

In der erwähnten Abhandlung waren die Polymerisationsprodukte des Dimethylbutadiens noch nicht einbezogen worden. Bei den kautschukartigen Polymerisationsprodukten des Dimethylbutadiens kommen zur vergleichenden Untersuchung zunächst nur dreierlei Stoffe in Betracht.

Digitized by Google

Nämlich *erstens* der *normale Dimethylbutadienkautschuk*, welcher durch längeres Erwärmen im geschlossenen Gefäß nach dem Elberfelder Verfahren erhalten wird.

Zweitens das Produkt, welches sich bei *längerem Aufbewahren* von Dimethylbutadien als weiße, feste, praktisch in allen Solvenzien unlösliche Masse bildet. Diese ist zuerst von Kondakow[1]) beschrieben worden.

Drittens der *harzartige*, in organischen Solvenzien leicht lösliche Stoff, der beim Stehen des Kondakowschen Körpers an der Luft entsteht. Die Natriumkautschuke dieser Reihe sind noch nicht einbezogen worden. In physikalischer Beziehung sind alle drei wesentlich voneinander verschieden. Es erschien daher nicht unmöglich, daß auch in chemischer Hinsicht sich unter ihnen Differenzen ergeben würden. Dies ist auch in der Tat der Fall. Allerdings ist bei allen drei Stoffen nur ein Spaltungsprodukt isoliert worden, nämlich Acetonylaceton, indessen ist die Ausbeute daran eine sehr verschiedene. Während der normale Dimethylbutadienkautschuk fast quantitativ Acetonylaceton liefert, geben das Kondakowsche und das daraus an der Luft entstehende Harz nur höchstens 40—50 Proz. davon, neben anderen nicht definierbaren Substanzen. Auffallend ist, daß man bei letzteren beiden immer das Auftreten eines, in den gleichen Intervallen wie Acetonylaceton siedenden Aldehyds beobachtet, der sich indessen der Isolierung entzog. Die Spaltungskurve des normalen Dimethylbutadienkautschukdiozonids und diejenige des Diozonids des Kondakowschen Körpers zeigen große Abweichungen voneinander. Augenscheinlich sind also das Wärme- und das Kältepolymerisat verschieden. Letzteres ist gar kein richtiger Kautschuk. Die Feststellung dieser Tatsache erscheint mir von großer Wichtigkeit, indem sich nämlich daraus folgern läßt, daß auch das Isopren, wie die Butadiene überhaupt, in der Kälte einen anderen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 64, 109 (1901).

Digitized by Google

Stoff als in der Wärme liefern werden. Hiermit ist der von Pickles[1]) neulich geführte Nachweis, daß Isopren in der Kälte in Kautschuk übergehen soll, wieder unsicher geworden, denn die Kältepolymerisate liefern ebenfalls Bromide und Nitrosite, die von denjenigen der Wärmepolymerisate schwer zu unterscheiden sind.

Um diese Verhältnisse näher zu prüfen, habe ich die alte Angabe von Wallach[2]) über das Verhalten des Isoprens gegen ultraviolette Strahlen nachgeprüft und bin zu dem Resultat gekommen, daß Isopren in ein weißes, festes, schwer lösliches Produkt umgewandelt wird, welches mit dem Kondakowschen Kältepolymerisat aus Dimethylbutadien große Ähnlichkeit besitzt. Ich habe dazu Reinisopren in einem zugeschmolzenen Gefäß aus Quarzglas mit der Quecksilberlampe von Heraeus etwa 20 Tage und Nächte beleuchtet, wobei Sorge getragen wurde, daß sich das Isopren möglichst wenig erwärmt. Nach dieser Zeit hatte sich die Wandung des Quarzgefäßes mit einer dünnen Schicht einer weißen, zähen, später bröcklich werdenden Masse überzogen, die ganz unlöslich war; daneben hatte sich eine kleine Menge einer kautschukartigen Substanz gebildet, die meines Erachtens von der nicht zu vermeidenden Erwärmung bei der Bestrahlung herrührt. Leider waren die Quantitäten der Körper zu gering, um eine nähere Untersuchung zu gestatten.

Auf eine Eigentümlichkeit im Verhalten der drei Polymerisate des Dimethylbutadiens gegenüber Ozon sei noch hingewiesen. Alle drei werden auffallend schnell von Ozon angegriffen und zwar werden sie, wenn man nicht mit sehr verdünntem Ozon arbeitet, sofort in die Dioxozonide $C_{12}H_{20}O_8$ übergeführt.

Hrn. Dr. Fritz Evers danke ich bestens für ergänzende und kontrollierende Versuche.

[1]) Trans. chem. Soc. **97**, 1085 (1910).
[2]) Diese Annalen **239**, 48ff (1887).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von *Max Hagedorn.*)

I. Normaler Dimethylbutadienkautschuk.

(Wärmepolymerisat.)

Diozonid, $C_{12}H_{20}O_6$, schon früher beschrieben. Läßt sich nur schwer frei von Dioxozonid beim Einleiten von gewaschenem, schwachem Ozon in die chloroformische Lösung gewinnen; man muß den Sättigungspunkt mit der Bromentfärbungsmethode sehr genau kontrollieren. Zur Analyse dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt, bildet es einen farblosen zähen Sirup.

0,1696 g gaben 0,3352 CO_2 und 0,1101 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_6$	Gef.
C	55,38	53,96
H	7,69	7,26

Zersetzungsgeschwindigkeit.

5,8 g Ozonid in 44,6 ccm H_2O:
in 15′ sind zersetzt 4,7 g,
in 30′ sind zersetzt 5,1 g,
in 45′ sind zersetzt 5,4 g,
in 60′ sind zersetzt 5,5 g, *Rückstand* 0,3 g.

Umgerechnet auf 13 g und 100 g H_2O:
nach 15′ sind zersetzt 10,5 g,
nach 30′ sind zersetzt 11,4 g,
nach 45′ sind zersetzt 12,1 g,
nach 60′ sind zersetzt 12,3 g.
Spaltungskurve siehe Fig. 1.

Quantitative Bestimmung des Acetonylacetons.

5,5 g gaben 4,2 g Acetonylaceton, während theoretisch 5,1 g erhalten werden müßten. Hiervon wurden 2,9 g durch Fraktionierung rein aus der wäßrigen Lösung gewonnen, während 1,3 g in Form des schön krystallisierenden Diphenylhydrazons aus den wäßrigen Vorläufen isoliert werden konnte.

Dioxozonid, $C_{12}H_{20}O_8$. Dasselbe erhält man sehr leicht beim Ozonisieren einer chloroformischen Lösung des

Digitized by Google

Kautschuks bis zur Sättigung. Es bildet ein farbloses dickflüssiges Öl, welches wie die anderen Dioxozonide der Kautschukarten etwas leichter löslich in Petroläther als das Diozonid ist. Es wurde dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt.

0,1403 g gaben 0,2538 CO_2 und 0,0820 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_6$	Gef.
C	49,32	49,34
H	6,85	6,54

Zersetzungsgeschwindigkeit.

4,0 g Ozonid in 27,4 ccm H_2O:

in 15′ sind zersetzt 3,2 g,
in 30′ sind zersetzt 3,4 g,
in 45′ sind zersetzt 3,5 g,
in 60′ sind zersetzt 3,6 g, *Rückstand* 0,4 g.

Umgerechnet auf 14,6 g Ozonid und 100 ccm H_2O:

in 15′ sind zersetzt 11,7 g,
in 30′ sind zersetzt 12,4 g,
in 45′ sind zersetzt 12,8 g,
in 60′ sind zersetzt 13,1 g, *Rückstand* 1,5.

Spaltungskurve siehe Fig. 1.

Quantitative Bestimmung des Acetonylacetons.

3,6 g Ozonid gaben 2,5 g Acetonylaceton, während theoretisch 3,1 g verlangt werden. Davon wurden direkt 2.0 g rein erhalten, während 0,5 g als Diphenylhydrazon sich abscheiden ließen.

II. Weißes unlösliches Kältepolymerisat.
(Kondakow.)

Diozonid, $C_{12}H_{20}O_6$. Zur Bereitung dieses Körpers wird das weiße Produkt in Chloroform suspendiert und gewaschenes schwach prozentiges Ozon so lange eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen ist, wozu verhältnismäßig kurze Zeit erforderlich ist. Zur Isolierung des Ozonids wird wie früher verfahren. Auch dieses Produkt ist schwer frei von Dioxozonid zu erhalten; dreimal umgefällt, dicker Sirup wie in I.

Digitized by Google

0,1306 g geben 0,2538 CO_2 und 0,0947 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_6$	Gef.
C	55,4	53,0
H	7,7	8,1

Zersetzungsgeschwindigkeit.

18 g in 100 ccm Wasser:

in 15′ werden zersetzt 7,5 g,
in 30′ werden zersetzt 8,6 g,
in 45′ werden zersetzt 8,9 g,
in 60′ werden zersetzt 9,1 g, *Rückstand* 4,9 g.

Quantitative Bestimmung des Acetonylacetons.

Aus 13 g Ozonid wurden 0,9 g reines Acetonylaceton und 1,48 g als Diphenylhydrazon, insgesamt 2,38 g Acetonylaceton oder 20 Proz. Ausbeute erhalten. Die Rückstände von der Spaltung und der Destillation betrugen zusammen 7,78 g. Im Destillationsrückstand konnte eine leicht lösliche Säure, wahrscheinlich eine Ketosäure, nachgewiesen werden.

Dioxozonid, $C_{12}H_{20}O_8$. Wird ebenso, aber mit starkem Ozon bereitet; dreimal umgefällt, dickes Öl, wenig explosiv.

0,1455 g gaben 0,2596 CO_2 und 0,0865 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_8$	Gef.
C	49,3	48,7
H	6,9	6,7

Zersetzungsgeschwindigkeit.

14,6 g Oxozonid in 100 ccm H_2O:

in 15′ werden zersetzt 10,9 g,
in 30′ werden zersetzt 12,5 g,
in 45′ werden zersetzt 12,9 g,
in 60′ werden zersetzt 13,3 g.

Spaltungskurve siehe Fig. 1.

Quantitative Bestimmung des Acetonylacetons:

Aus 14,6 g Oxozonid wurden insgesamt 6 g statt theoretisch 11,4 g Acetonylaceton erhalten. Davon

Digitized by Google

wurden 5 g rein destilliert und 1 g als Diphenylhydrazon isoliert. Der Rückstand betrug 3,5 g.

III. Gelbes lösliches Harz aus dem weißen Kältepolymerisat.

Dioxozonid, $C_{12}H_{20}O_8$. Läßt man das weiße Kältepolymerisat des Dimethylbutadiens nur einige Stunden an der Luft stehen, so sintert es zusammen und geht in eine gelbliche, nunmehr in den gewöhnlichen Solvenzien leicht lösliche, harzartige Masse über. Diese wurde zunächst mit starkem, ungewaschenem Ozon in Chloroformlösung bis zur Sättigung behandelt. Man erhielt nach dem Abdampfen des Chloroforms ein dickes Öl, welches dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt wurde. Die Eigenschaften waren die gleichen wie die in II. Man erhält aber nicht so genau auf $C_{12}H_{20}O_8$ stimmende Analysenwerte, woraus wir entnehmen, daß bei der Umwandlung der beiden Stoffe eine Autoxydation vor sich geht.

0,1244 g gaben 0,2352 CO_2 und 0,0800 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_8$	Gef.
C	49,3	51,56
H	6,9	7,19

Zersetzungsgeschwindigkeit.

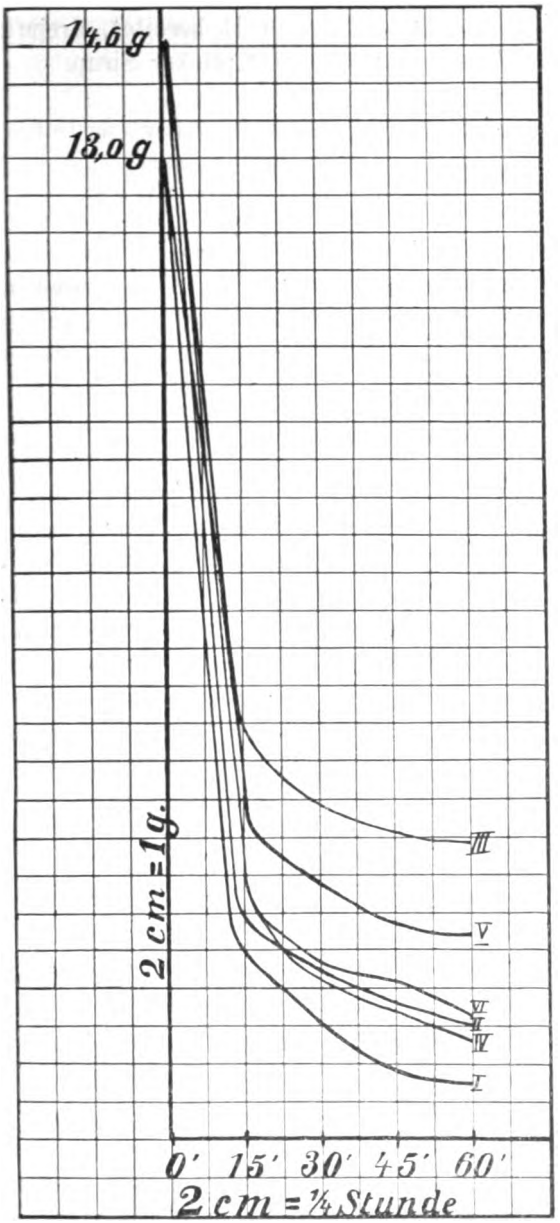
14,6 g Dioxozonid in 100 ccm Wasser:

in 15′ werden zersetzt 11,1 g,
in 30′ werden zersetzt 12,3 g,
in 45′ werden zersetzt 12,5 g,
in 60′ werden zersetzt 12,9 g.

Quantitative Bestimmung des Acetonylacetons.

Aus 14,6 g wurden 4,05 g Acetonylaceton oder 35 Proz. Ausbeute erhalten. Und zwar wurden 3 g rein destilliert und 1,05 g als Diphenylhydrazon isoliert. Rückstand 5,85 g.

Digitized by Google



I. O_6-Ozonid des warmpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
II. O_3-Ozonid des warmpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
III. O_6-Ozonid des weißen kaltpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
IV. O_3-Ozonid des weißen kaltpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
V. O_6-Ozonid des gelben kaltpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.
VI. O_3-Ozonid des gelben kaltpolymerisierten Dimethylbutadienkautschuks.

Fig. 1.

Digitized by Google

Diozonid[1]), $C_{12}H_{20}O_6$. Wie in II bereitet, dreimal aus Essigester-Petroläther umgefällt, dicker Sirup.

0,1662 g gaben 0,3375 CO_2 und 0,1285 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_6$	Gef.
C	55,35	55,38
H	7,75	8,65

Zersetzungsgeschwindigkeit.

13 g Diozonid in 100 ccm Wasser:

in 15′ wurden zersetzt 8,78 g,
in 30′ wurden zersetzt 9,55 g,
in 45′ wurden zersetzt 10,25 g,
in 60′ wurden zersetzt 10,3 g.

Spaltungskurve siehe Fig. 1.

Quantitative Bestimmung des Acetonylacetons.

Von 13 g Diozonid wurden direkt 2,60 g Acetonylaceton rein destilliert, durch Phenylhydrazin wurden gefällt 1,67, also insgesamt 4,27 Acetonylaceton oder etwa 36 Proz. gefunden. Der Destillationsrückstand betrug 3,95 g und der Zersetzungsrückstand 2,70 g.

[1]) Der nachstehende Teil ist von Ewald Fonrobert bearbeitet.

(Geschlossen den 25. Januar 1913.)

Digitized by Google

Über eine neue Synthese des Syringaaldehyds;

von *F. Mauthner.*

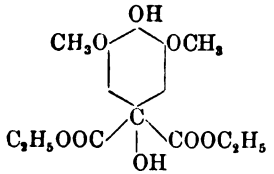
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.]

(Eingelaufen am 22. November 1912.)

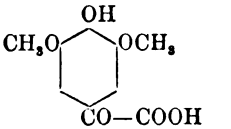
Von dem Pyrogallol leiten sich mehrere interessante Aldehyde, wie der Daphnetinaldehyd[1]), der Trimethylgallusaldehyd[2]) und der Syringaaldehyd[3]) ab, die bereits synthetisch dargestellt worden sind. Von diesen Aldehyden ist der Daphnetinaldehyd und der Trimethylgallusaldehyd leicht darstellbar; der Syringaaldehyd entsteht dagegen aus Dimethylpyrogallol nach dem Reimerschen Verfahren nur in kleiner Menge.

Da es für viele Synthesen von Interesse wäre, eine bequeme Darstellungsweise des Syringaaldehyds zu besitzen, so wurde versucht, ein praktisches Verfahren zu seiner Gewinnung ausfindig zu machen. Dies gelang auch durch die vor kurzem von Guyot[4]) aufgefundene schöne Aldehydsynthese. Nach diesem Verfahren wurde das 1,3-Dimethylpyrogallol in Eisessiglösung mit Mesoxalsäurediäthylester bei Gegenwart von Chlorzink kondensiert zum *3,5-Dimethoxy-4-oxyphenyl-tartronsäureester* (I).

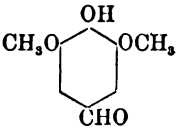
I



II



III



[1]) L. Gattermann und M. Köbner, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 278, 281 (1899). L. Gattermann und W. Berchelmann, ebenda **31**, 1768 (1898).

[2]) F. Mauthner, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 920, 2530, 3662 (1908); diese Annalen **370**, 375 (1909).

[3]) Graebe und Martz, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1031 (1903).

[4]) Compt. rend. **149**, 788 (1909). Guyot et Gry, Bull. soc. chim. [4] **7**, 592 (1910).

Digitized by Google

Durch Verseifung mit Kalilauge und nachfolgende Oxydation in saurer Lösung mit Kupfersulfat wurde daraus die *3,5-Dimethoxy-4-oxybenzoylameisensäure* (Syringoylcarbonsäure (II) erhalten Diese lieferte beim Erhitzen mit Dimethyl-p-toluidin unter Kohlensäureabspaltung den *Syringaaldehyd* (III). Sämtliche Reaktionen verlaufen mit sehr guten Ausbeuten, so daß dieses Verfahren zur Gewinnung des Aldehyds sehr geeignet ist. Dieser bisher schwer zugängliche Körper wurde nunmehr in größeren Mengen dargestellt, durch mehrere Derivate näher charakterisiert und die wichtigsten Kondensationsreaktionen damit ausgeführt. Auch ist dadurch die Sinapinsäure viel leichter darstellbar geworden. Ich behalte mir vor, diese Darstellungsweise des Aldehyds für weitere synthetische Zwecke zu verwerten.

Experimenteller Teil.

3,5-Dimethoxy-4-oxyphenyltartronsäurediäthylester.

Der zur Darstellung dieses Esters nötige Mesoxalsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Curtiss[1]) gewonnen.

Zur Kondensation mit 1,3-Dimethylpyrogallol wurden 125 g geschmolzenes Chlorzink in 250 g Eisessig unter Erhitzen am Rückflußkühler gelöst und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dann wurden 50 g krystallisiertes Dimethylpyrogallol, in 25 ccm Eisessig gelöst, bei 18 bis 20° hinzugefügt und hiernach 62,5 g Mesoxalester, schließlich noch 2 g gepulvertes Carbamid hinzugegeben. Das mit einem gutschließenden Stopfen versehene Reaktionsgemisch wird zwecks Lösung des Mesoxalesters ungefähr eine halbe Stunde lang geschüttelt und danach 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit in 800 ccm

[1]) Am. chem. Journ. **35**, 477 (1906). Curtiss u. Tarnowsky, ebenda **30**, 1264 (1903). Curtiss und Spencer, ebenda **31**, 1054 (1904). A. Mayer, Bull. soc. chim. [4] **9**, 423 (1911).

Digitized by Google

gesättigte Kochsalzlösung gegossen und öfters mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand wurde zur Entfernung der Essigsäure 6 Stunden lang der Dampfdestillation unterworfen. Der Kolbenrückstand wurde ausgeäthert und das Lösungsmittel abdestilliert, wobei der 3,5-Dimethoxy-4-oxyphenyltartronsäureester in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Die Substanz bildet eine dicke, gelbbraune Flüssigkeit, welche nach mehrtägigem Stehen zu einer breiartigen Masse erstarrt. Es sei noch bemerkt, daß die Krystallisation des Produktes nur dann gelang, wenn ein durch Umkrystallisieren gereinigter Mesoxalester zur Kondensation angewendet wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt 3 Tage lang auf Ton getrocknet, wobei die öligen Anteile aufgesogen wurden. Ausbeute 54,5 g. Der Rückstand, aus Äther und Petroläther umkrystallisiert, lieferte 45 g farblosen, bei 60° schmelzenden Ester. Zur Analyse wurde nochmals aus Äther und Petroläther umkrystallisiert.

0,1577 g gaben 0,3158 CO_2 und 0,0833 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{20}O_8$	Gef.
C	54,87	54,62
H	6,09	5,87

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

Aus dem zum Absaugen verwendeten Tonteller wurden durch Extraktion mit Äther noch 15 g öliger Ester erhalten. Derselbe ist mit dem krystallisierten identisch und nur durch Verunreinigungen flüssig gehalten, denn er lieferte durch Verseifung und darauffolgende Oxydation in guter Ausbeute die Syringoylcarbonsäure. Die Kondensation verläuft also ausschließlich so, daß der Mesoxalsäureester in para-Stellung zur Hydroxylgruppe eintritt. Wie unten gezeigt wird, läßt sich nämlich der Syringaaldehyd in den Trimethylgallusaldehyd überführen, er muß also Hydroxyl- und Aldehydgruppe in p-Stellung enthalten. Zur Überführung in die Syringoylcarbonsäure ist es nicht nötig, das ölige Produkt zu

Digitized by Google

reinigen, was zeitraubend und verlustreich ist, sondern es kann mit gleich gutem Erfolge ohne weiteres benutzt werden.

3,5-Dimethoxy-4-oxybenzoylameisensäure (Syringoylcarbonsäure).

5,5 g Dimethoxyoxyphenyltartronsäureester wurden zur Verseifung mit 3 g Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser 5 Minuten lang im Sieden gehalten. Dann wird mit Eis auf + 5° abgekühlt und mit Salzsäure von etwa 20 bis 24 Proz. neutralisiert, indem durch Zugabe von Eis die Temperatur unter 10° gehalten wird. Man gießt nunmehr in eine abgekühlte Lösung von 15 g Kupfersulfat in 50 ccm Wasser, kocht auf und hält eine halbe Stunde lang im Sieden. Die anfangs blaue Lösung wird hierbei grün, dann dunkelbraun unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Man filtriert warm durch ein Faltenfilter; beim Abkühlen fällt neben Cuprochlorid die Syringoylcarbonsäure teilweise aus. Man zieht mehrmals mit Äther aus; als Ätherrückstand hinterbleibt die Syringoylcarbonsäure als gelbbraunes Öl, das bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Zur Reinigung extrahiert man die Ketonsäure zwei- bis dreimal mit Benzol am Rückflußkühler und gießt ohne Filtration in einen Erlenmeyerkolben, in welchem nach kurzem Reiben der Gefäßwand die Krystallisation beginnt. Ausbeute aus 5,5 g krystallisiertem Ausgangsmaterial 2,5 g, aus 5,5 g öligem 1,6 g. Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol umkrystallisiert und mit Tierkohle entfärbt.

0,1485 g gaben 0,2902 CO_2 und 0,0624 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$	Gef.
C	53,10	53,29
H	4,42	4,66

Die über konz. Schwefelsäure getrocknete Ketonsäure bildet gelbliche Nadeln, die bei 128—129° schmelzen. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit schön roter Farbe, welche auf Wasserzusatz verschwindet. In Äther,

Digitized by Google

Alkohol und Eisessig ist die Säure leicht löslich, in Ligroin und Petroläther fast unlöslich. In 10 prozentiger Kalilauge löst sich die Säure mit gelber Farbe, und durch Hinzufügen von 50 prozentiger Kalilauge fällt aus der Lösung ein schwer lösliches Kaliumsalz aus.

0,5 g Ketosäure wurden in 20 ccm 50 prozentiger Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,4 g Paranitrophenylhydrazin in 20 ccm 50 prozentiger Essigsäure versetzt und gelinde erwärmt. Das *Nitrophenylhydrazon* fiel sogleich in gelben Nadeln aus, die abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 0,32 g.

0,1438 g gaben 0,2789 CO_2 und 0,0566 H_2O.
0,1100 g „ 11,1 ccm Stickgas bei 20° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_7N_3$	Gef.
C	53,18	52,89
H	4,15	4,37
N	11,63	11,55

Schmelzp. 225° unter Zersetzung; leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Eisessig. In Äther ist der Körper schwer, in Ligroin und Petroleumäther fast unlöslich.

Syringaaldehyd.

Man kocht 5 g Syringoylcarbonsäure mit 25 g Dimethyl-p-toluidin eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler und destilliert die Base im Vakuum ab. Der Destillationsrückstand wird mit einem Gemisch von 75 ccm konz. Schwefelsäure und 300 ccm Wasser warm gelöst und dann eine halbe Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Filtrieren und Erkalten wird mit Äther öfters ausgezogen, der den Aldehyd in gelblich braunen Krystallen hinterläßt. Die Ausbeute an Rohprodukt war fast quantitativ. Zur weiteren Reinigung wurde zwei- bis dreimal eine halbe Stunde lang mit 150—200 ccm Ligroin am Rückflußkühler erwärmt und ohne Filtration noch warm in einen Erlenmeyerkolben gegossen. Beim Reiben der Gefäßwand beginnt die Abscheidung des Aldehyds in kleinen Krystallen. Ausbeute

Digitized by Google

2,6 g. Zur Analyse wurde nochmals aus Ligroin umkrystallisiert und mit Tierkohle entfärbt. Schmelzp. 113°.

0,1388 g gaben 0,3011 CO_2 und 0,0665 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O_4$	Gef.
C	59,34	59,16
H	5,49	5,31

Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und in warmem Benzol, in Ligroin schwer löslich und in Petroläther fast unlöslich.[1]) Der Aldehyd erwies sich durch den Schmelzpunkt und sämtliche anderen Eigenschaften als identisch sowohl mit dem von Körner aus dem Syringin gewonnenen, als mit dem von Graebe und Martz[2]) synthetisch dargestellten Produkte. Der Konstitutionsbeweis für den Eintritt der Aldehydgruppe in para-Stellung zum Hydroxyl konnte auch dadurch erbracht werden, daß der Aldehyd, in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat behandelt, in guter Ausbeute in den *Trimethylgallusaldehyd* übergeht. Da für den Trimethylgallusaldehyd durch seine Synthese aus der Trimethylgallussäure die Stellung der Aldehydgruppe bestimmt ist, so folgt für den Syringaaldehyd und die anderen oben beschriebenen Verbindungen die para-Stellung des freien Hydroxyls zur Seitenkette.

1 g Syringaaldehyd wurde in 2 prozentiger Natronlauge gelöst, mit 3 ccm Dimethylsulfat versetzt und eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt, indem durch zeitweise Zugabe von Natronlauge die Lösung stets alkalisch gehalten wurde. Nach dem Erkalten wird mit Äther ausgezogen, der den Trimethylgallusaldehyd in farblosen Nadeln hinterläßt. Aus Ligroin umkrystallisiert, schmolz derselbe bei 74—75°. Ausbeute 0,25 g. Aus der Mutterlauge konnten noch 0,1 g Aldehyd gewonnen werden. Ferner wurde das Nitrophenylhydrazon dargestellt, welches, wie früher angegeben, bei 201—202° schmolz.

[1]) Siedepunkt 192—193° bei 14 mm.

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

Die *Sinapinsäure* wurde zuerst synthetisch von Graebe und Martz[1]) aus Syringaaldehyd nach der Perkinschen Reaktion erhalten. Nähere Angaben über die Versuchsbedingungen sind nicht gemacht. 2 g Syringaaldehyd, 10 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreies gepulvertes Natriumacetat wurden[2]) 5 Stunden lang im Bombenrohre auf 140—150 erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids 2 Stunden lang am Wasserbade mit Wasser digeriert und dann noch warm von wenig harzigen Produkten abfiltriert. Beim Erkalten schied sich die *Acetylsinapinsäure* in Krystallen aus. Zur Verseifung wurde dieselbe in 15 ccm 10prozentiger Natriumcarbonatlösung gelöst und 2 Minuten lang im Sieden erhalten. Die warm filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Sinapinsäure ausschied. Schmelzp. 191 bis 192°. Ausbeute 0,5 g.

Derivate des Syringaaldehyds.

p-Nitrophenylhydrazon. 0,3 g Syringaaldehyd wurden in 10 ccm 50prozentiger Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g Paranitrophenylhydrazin in 10 ccm 50prozentiger Essigsäure versetzt. Nach kurzem Erwärmen fällt das Hydrazon in roten Krystallen aus, die aus wenig 50prozentiger Essigsäure umkrystallisiert wurden. Gelbe, bei 216—217° schmelzende Nadeln. Ausbeute 0,2 g.

0,1081 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_5N_3$	Gef.
N	13,24	13,04

In Äther, Alkohol ist die Verbindung leicht, in Eisessig dagegen schwer löslich, in Ligroin und Petroläther fast unlöslich.

Aldazin. 0,5 g Aldehyd wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 2 ccm einer 50prozentigen Hydrazinhydrat-

[1]) a. a. O.

[2]) F. Mauthner, Ber. d. d. chem. Ges 41, 2530 (1908).

Digitized by Google

lösung vermischt und 5 Minuten lang erwärmt. Beim Erkalten fällt das Aldazin in kleinen Nadeln aus. Ausbeute 0,3 g. Aus Alkohol umkrystallisiert gelbe, bei 208—209° schmelzende Nadeln.

0,1438 g gaben 0,2920 CO_2 und 0,0798 H_2O.
0,1245 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 17° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}O_3N_2$	Gef.
C	55,10	55,35
H	6,12	6,16
N	14,28	14,10

Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, ganz unlöslich in Äther und Petroläther.

3,5-Dimethoxy-4-oxybenzyliden-4-phenyl-1-methyl-3-pyrazolon.

0,5 g Aldehyd und 0,5 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon wurden in 15 ccm 80 prozentiger Essigsäure gelöst und die Lösung 2 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Die Flüssigkeit wird noch warm vorsichtig mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Pyrazolonderivat (0,2 g) in schönen roten Blättchen aus. Aus warmem Benzol umkrystallisiert schmilzt es bei 208—209°.

0,1257 g gaben 0,3098 CO_2 und 0,0625 H_2O.
0,1538 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 15° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_4N_2$	Gef.
C	67,45	67,21
H	5,32	5,52
N	8,28	8,12

Von Eisessig, Benzol und Chloroform wird die Verbindung leicht in der Wärme aufgenommen. Schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Petroläther.

3,5-Dimethoxy-4-oxybenzal-bis-acetophenon.

0,5 g Aldehyd und 0,75 g Acetophenon wurden in 40 ccm Alkohol gelöst. Unter kräftigem Schütteln fügt man tropfenweise 1,2 ccm einer 33 prozentigen Natronlauge hinzu und erhitzt dann das Reaktionsgemisch

Digitized by Google

15 Minuten lang auf 80°. Nach längerem Stehen fällt das Kondensationsprodukt in Krystallen aus, die in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen wurden. Nach dem Abdestillieren hinterbleibt ein schwach gelblich gefärbtes Öl, welches bald erstarrt. Aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert bildet der Körper schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 112—113° schmelzen.

0,1174 g gaben 0,3185 CO_2 und 0,0623 H_2O.

	Ber. für $C_{25}H_{24}O_5$	Gef.
C	74,25	73,98
H	5,94	5,89

Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und in warmem Alkohol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Petroläther.

α-Dimethoxyoxyphenyl-β-naphthocinchoninsäure.

1 g Aldehyd, 1,2 g β-Naphthylamin und 0,5 g Brenztraubensäure, in 30 ccm Alkohol gelöst, werden eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zur weiteren Reinigung mit warmem Alkohol ausgekocht. Gelbe, bei 275° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

0,1247 g gaben 0,3205 CO_2 und 0,0518 H_2O.
0,1500 g „ 4,7 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{17}O_5N$	Gef.
C	70,40	70,09
H	4,53	4,61
N	3,73	3,60

Die Verbindung ist in den üblichen organischen Solvenzien sehr schwer löslich.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Hrn. J. Stein ausgeführt worden.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Hannover.

I. Zur Darstellung von Säureamiden und Acylierung der Aminogruppe;

von *Herman Decker.*

(Eingelaufen am 23. November 1912.)

Allgemeiner Teil.

Die klassische von A. W. Hofmann ausgearbeitete Methode zur Darstellung von Säureamiden durch Erhitzen von Ammoniumsalzen der Carbonsäuren und die Ausdehnung dieser Methode auf die Salze primärer und sekundärer Amine zur Acylierung derselben, hat nicht diejenige Verbreitung in Laboratorium und Technik gefunden, die sie zu erlangen Aussicht hat, falls bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden.

Zwei Reaktionen stehen nämlich der glatten Wasserabspaltung aus den Ammonsalzen entgegen.

Erstens die *Dissoziation* der Salze in ihre Bestandteile, die beim Erhitzen in geringerem oder größerem Maße eintritt. Sucht man aber die Dissoziation dadurch unschädlich zu machen, daß man im geschlossenen Gefäße arbeitet, so wirkt zweitens das in der Reaktion sich bildende Wasser auf die Acylamine *hydrolysierend* ein; es entsteht ein Gleichgewicht, in dem nur ein Teil des Salzes in Acylamin übergeht.

Unterdessen sind aber andere Acylierungsmethoden — Einwirkung von Säurechloriden auf Amine unter verschiedenen Bedingungen — zu einem hohen Grade von Vollkommenheit ausgebildet worden. Sie haben den Vorzug, bei niedrigerer Temperatur und auf zersetzliche und empfindliche Säuren und Amine angewandt werden zu können. Wie aus der Literatur zu ersehen ist, greift

Digitized by Google

man heute überhaupt mit Vorliebe zu diesen Säurechloridmethoden, während die Ammoniumsalzmethode in den Hintergrund gedrängt ist und nur dort Anwendung findet, wo, wie z. B. bei der Ameisensäure, das Chlorid unzugänglich ist.

Nun läßt sich aber die Erhitzung der Ammonsalze ebenfalls für viele Fälle zu einer brauchbaren und einfachen Methode ausarbeiten, wenn man die *Optimumtemperatur* ermittelt und bis zu Ende einhält, bei der die Wasserabspaltung bereits, wenn auch langsam, stattfindet, die Dissoziation aber noch keinen wesentlichen Umfang angenommen hat.

Durch die Unbrauchbarkeit der von Bischler und Napieralsky[1]) angewandten Versuchsbedingungen zur Formylierung des Phenäthylamins kam ich in die Lage, eine bessere Vorschrift zur Überführung des Phenäthylformiats in reines Formylphenäthylamin auszuarbeiten, welche die Synthese des Dihydroisochinolins aus dieser Verbindung erst ermöglichte. Die im experimentellen Teil folgenden Beispiele zeigen, daß eine ganze Reihe von Aminen und Säuren, die früher auf Umwegen zur Acylverbindung vereinigt worden sind, sich glatt bei der Optimumtemperatur zu Acylaminen zusammenschmelzen lassen. So ist unten eine Anzahl von *Acylderivaten des Phenäthylamins* und des *Homopiperonylamins*, deren ich zu den in folgender Abhandlung beschriebenen Dihydroisochinolinsynthesen bedurfte, auf diese Weise gewonnen worden. Bei dieser Gelegenheit ist auch eine Methode zur Darstellung des schwer zugänglichen Homopiperonylamins angegeben.

Die weiter im experimentellen Teil aufgenommene Darstellung des *Amids der Piperonylessigsäure* aus dem Ammoniumsalz derselben zeigt, wie primäre Säureamide mit Vorteil ohne Anwendung von Druck gewonnen werden können in Fällen, wo z. B. die Einwirkung von

[1]) Siehe folgende Abhandlung.

Digitized by Google

Ammoniak auf die Säureester keine befriedigenden Resultate liefert.

Auch zur Bereitung der Amide zweibasischer Säuren eignet sich diese Methode, wie die Beispiele der *Oxaldiamide* zeigen.

Schließlich haben wir auch das *Fagaramid*, ein in der Natur vorkommendes Acylamin, dessen Konstitutionsbestimmung und Synthese neuerdings von Thoms[1]) glücklich ausgeführt worden sind, durch einfaches Erhitzen der Komponenten erhalten.

Ich hoffe, daß die Ammoniumsalzmethode in dieser einfachen Versuchsanordnung in Zukunft öfter Anwendung finden wird.

Noch sei bemerkt, daß wir auch versucht haben, in neutralen Lösungsmitteln, Xylol, Petroleumfraktionen, Nitrobenzol usw., das Ammonsalz zu suspendieren und die Wasserabspaltung beim Siedepunkte des Lösungsmittels zu bewirken. Das zuerst unlösliche Ammonsalz geht unter diesen Umständen in Lösung und beim Erkalten krystallisiert das Amid aus. Indessen haben wir in dieser Anordnung im allgemeinen keinen Vorteil gegenüber dem Arbeiten ohne Lösungsmittel finden können, wenn sie auch in bestimmten Fällen angebracht sein dürfte.

Zum Schluß mag noch eine eigentümliche Beobachtung, die weiter verfolgt wird, erwähnt werden. In einigen der unten geschilderten Fälle ist die Darstellung desselben Acylamins mehrere Male wiederholt worden unter Einhaltung einer bestimmten Temperatur (Gasregulator). Die Wasserabspaltung, deren Ende durch einen kalten in den Kolbenhals hineingehaltenen Glasstab leicht festzustellen ist, verlief in manchen Versuchen ganz auffallend schneller als in anderen. Ja, die zur Vollendung der Reaktion notwendige Zeit variiert so stark, daß wir uns stets darauf beschränken mußten, nur die längste der beobachteten Zeiten anzugeben, während andere Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3718 (1911).

Digitized by Google

suche dasselbe Resultat in einem Bruchteil dieser Zeit erreichten.

Die Vermutung liegt nahe, daß es sich hier um eine *katalytische Beschleunigung* durch geringe Mengen von Verunreinigungen, z. B. Mineralsäuren, Salzen und Basen handelt. Eigentlich ist die Acylierung, d. h. die Wasserabspaltung zwischen Säure und Amin, der Bildung von Ester, d. h. der Wasserabspaltung zwischen Säure und Alkohol, eng verwandt, und daher auch a priori hier die Einwirkung katalytischer Faktoren nicht unwahrscheinlich.

Experimenteller Teil.

(Nach Versuchen von *Walter Kropp*, *Heinrich Hoyer*, *Clemens Zoellner* und *Paul Becker*.)

1. *Formylphenäthylamin* (*Phenäthylformamid*), $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.COH$.

Nach Bischler und Napieralsky entsteht die Formylverbindung des Phenäthylamins durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen des Amins mit Ameisensäure auf 100° und nachfolgende Destillation. Jedoch wurden Zweifel an der Reinheit des so dargestellten Produktes durch sieben Versuche bestätigt, die wir unter diesen Bedingungen anstellten. Obgleich wir dabei das Amin bis zu 6 Stunden mit immer neuen Mengen wasserfreier Ameisensäure auf 100° erhitzten und zwischendurch das entstehende Wasser durch Abdestillieren im Vakuum entfernten, ergab sich beim Fraktionieren stets bei etwa 25 mm Druck und 140 bis 145°[1]) ein beim Erkalten krystallinisch erstarrender Vorlauf von ameisensaurem Phenäthylamin. Auch in der Hauptmenge der Formylverbindung, die etwa 50° höher übergeht, fand sich stets noch Formiat, das leicht nachzuweisen ist, da es auf Zusatz von Äther zu einer alkoholischen Lösung des Destillates krystallinisch ausfällt.

[1]) Diese Temperatur entspricht jedenfalls dem Siedepunkt des durch Dissoziation entstandenen Phenäthylamins bei 25 mm Druck.

Digitized by Google

Auch aus dem mit überschüssiger Ameisensäure 6 Stunden bei 100° behandelten Rohreaktionsprodukt kann durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther krystallinisches Formiat isoliert werden.

Nun ist aber sowohl Bischler und Napieralsky[1]) als auch uns die Dihydroisochinolinsynthese aus derartig bereiteter unreiner Formylverbindung fehlgeschlagen. Dies rührt von geringen Mengen aus dem Formiat stammender Feuchtigkeit her, die, wie wiederholt beobachtet, die Wirksamkeit des Phosphoroxyds außerordentlich herabsetzt. Als wir, nach der unten folgenden Vorschrift, trockne, reine Formylverbindungen zu bereiten gelernt hatten, stellte sich bald heraus, daß solche Präparate bei Einwirkung von Phosphoroxyd eine Abspaltung von Kohlenoxyd, wie sie jene Autoren angeben, nicht zeigen; diese Reaktion erklärt sich ebenfalls durch die Verunreinigung mit Formiat. Bekannt ist die Darstellung von Kohlenoxyd aus Ameisensäure und Schwefelsäure.

Werden 10 g Phenäthylamin in einem Fraktionierkolben nach und nach mit 4 g wasserfreier Ameisensäure (5 Proz. mehr als der berechneten Menge) versetzt, so tritt sofort starke Erwärmung ein, die durch Kühlung gemäßigt werden muß, um ein Entweichen von Ameisensäure zu vermeiden. Beim Erkalten erstarrt das gebildete Formiat krystallinisch zu einem in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Äther nicht löslichen Salz. Im Ölbade erhitzt, beginnt es etwa bei 100° Wasser abzuspalten und schmilzt zwischen 140 und 150°. Bei 170—180° tritt die Abspaltung des Reaktionswassers am lebhaftesten auf; um sie völlig zu Ende zu führen, muß etwa vier Stunden diese Temperatur eingehalten werden. Der Rückstand, eine schwach gelbgefärbte ölige Flüssigkeit, wird im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 35 mm Druck und 210—214°[2]) als zähflüssiges,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1908 (1893).

[2]) bei 14 mm ist der Siedepunkt der Formylverbindung 183—185°, bei 21 mm 193—196°.

Digitized by Google

farbloses Öl übergeht, das allen Anforderungen der Dihydroisochinolin- und Malonyldiamidsynthese[1]) entspricht.

Die Ausbeute — 11,8 g an reinem destillierten Formylamin — entspricht 96 Proz. der berechneten Menge. In Äther löst sich alles ohne Rückstand und zeigt sich auch bei weiterer Verarbeitung vollkommen rein und formiatfrei.

Geht man bei der Wasserabspaltung mit der Temperatur über 220°, so enthält das Destillat nicht nur von der Dissoziation herrührendes Formiat, sondern es findet unter Schwärzung auch eine Zersetzung statt, die zu vollständiger Verkohlung der Reaktionsmasse führen kann. Die Wärmezufuhr muß also sorgfältig geregelt werden unter Anwendung eines Bunsenschen Gasregulators, was auch bei allen folgenden Versuchen sich als eine notwendige Bedingung erwies.

0,2509 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}NO$	Gef.
N	9,41	9,64

2. *Phenylacetylphenäthylamin,*
$C_6H_5.(CH_2)_2.NH.CO.CH_2.C_6H_5$.

Diese Verbindung haben Decker und Kropp[2]) beschrieben und analysiert. Am angeführten Orte wurde nicht erwähnt, daß sie durch Zusammenschmelzen von Phenylessigsäure mit dem Amin bei 180° bis zum Aufhören der Wasserdampfentwicklung, was mehrere Stunden dauern kann, erhalten wird. Die Ausbeute beträgt über 95 Proz. und das Produkt ist ohne Umkrystallisieren nun zu weiteren Synthesen zu gebrauchen.

3. *Acetylphenäthylamin,* $C_6H_5.(CH_2)_2.NH.CO.CH_3$.[3])

Auch diese Verbindung entsteht glatt nach unserer Vorschrift aus den Komponenten. Sie schmilzt bei 101°

[1]) Decker und Becker, Synthese eines substituierten Aminomalonyldiamids aus Formyl-phenäthylamin. Diese Annalen 382 369 (1911).

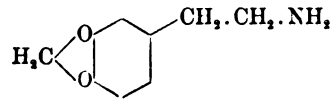
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2075 (1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1906 (1893.)

Digitized by Google

und krystallisiert in weißen Blättchen. Benzol und Alkohol lösen sie leicht, Wasser nicht.

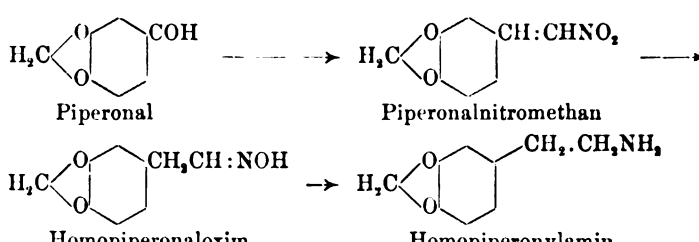
4. *Zur Darstellung des Homopiperonylamins,*



Im folgenden sind mehrere Acylverbindungen des Homopiperonylamins beschrieben. Wir lassen aber vorher einige Angaben über dieses zu Beginn unserer Untersuchungen noch schwer zugängliche Amin vorausgehen.

Das Homopiperonylamin ist zuerst von Semmler[1]) durch Oxydation von Safrol zu Homopiperonal, Verwandlung des Homopiperonalaldoxims in das Nitril der Homopiperonylsäure und Reduktion zum Amin dargestellt.

Medinger[2]) geht vom Piperonylidennitromethan aus, verwandelt dieses in das Aldoxim von Semmler, und gelangt, anscheinend ohne von dessen Arbeit Kenntnis zu haben, auf demselben Wege zum Homopiperonylamin. Aber auch nach der von Bischler und Napieralsky[3]) gegebenen Vorschrift für die Reduktion des Phenylacetoxims zu Phenäthylamin kann man aus dem Oxim Homopiperonylamin erhalten. Dieser Weg wird durch folgende Formeln veranschaulicht:



Piperonal — Piperonalnitromethan

Homopiperonaloxim — Homopiperonylamin

Für die folgenden Versuche haben wir uns das Homopiperonylamin über das Amid der Piperonylessigsäure mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion dargestellt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2752 (1908).

[2]) Monatsh. **27**, 244 (1906).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1908 (1893).

Digitized by Google

Äthylester der Piperonyl-essigsäure.

$CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5$.

5 Tle. Säure[1]) wurden in 25 Tln. Alkohol und etwa 10 Proz. konz. Salzsäure aufgelöst. Nach 24 Stunden wurde der Ester mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung 24 Stunden mit wasserfreiem schwefelsauren Natrium getrocknet. Bei der fraktionierten Destillation ging bis etwa 110° nur Äther über. Dann stieg die Temperatur rasch auf 303° und blieb dort konstant. Die Ausbeute an Ester betrug 60 Proz.

0,1403 g gaben 0,3330 CO_2 und 0,0818 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$ (222,1)	Gef.
C	64,85	64,78
H	6,35	6,47

Der Ester ist in Wasser unlöslich und löst sich leicht in den organischen Lösungsmitteln. Er besitzt einen charakteristischen rumartigen Geruch und einen scharf beißenden Geschmack.

5. *Amid der Piperonylessigsäure* (Piperonyl-acetamid),

$CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CH_2.CO.NH_2$.

Erster Versuch. 8,5 g Säure wurden mit Sodalösung neutralisiert, zur Trockne eingedampft und bei 110° getrocknet. Die erhaltenen 10 g Natronsalz wurden mit 10 ccm Chloroform und 3 g *Phosphoroxychlorid* versetzt, wobei merkliche Wärmeentwicklung eintrat. Nach einer Stunde wurde nochmals 1 g Phosphoroxychlorid hinzugefügt, worauf keine Reaktion mehr wahrzunehmen war. Noch ungefähr $^1/_2$ Stunde wurde auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach kräftigem Schütteln mit 25 prozentiger wäßriger Ammoniaklösung, der etwas Eis und Natronlauge beigefügt war, wurde das Festgewordene abfiltriert und zeigte, aus Ligroin krystallisiert, einen Schmelzp. von 122—123°.

[1]) Lorenz, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 758 (1880).

Digitized by Google

Als eine Probe, aus Chloroform umkrystallisiert, keine Erhöhung des Schmelzpunktes aufwies, wurde die Substanz analysiert.

0,1259 g gaben 0,2864 CO_2 und 0,0644 H_2O.
0,1753 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 17° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N$ (193,1)	Gef.
C	62,14	62,04
H	5,74	5,59
N	7,26	6,78

In Benzol, Chloroform, Alkohol und Natronlauge, besonders in der Wärme, ist der Körper löslich; auch in kohlensaurem Natrium löst er sich in der Wärme. Aus Ligroin, in dem er schwer löslich ist, krystallisiert er in feinen Nädelchen.

Zweiter Versuch. Etwas bessere Resultate erhielten wir nach folgendem Verfahren. 16,7 g reine, aus benzolischer Lösung erhaltene Methylenätherhydrokaffeesäure wurden in einem Fraktionierkolben von 200 ccm Inhalt mit 5 g *Phosphortrichlorid* übergossen. Es trat eine kaum bemerkbare Erwärmung ein, doch verwandelte sich der Kolbeninhalt unter sichtbarer Reaktion in eine dunkle, trübe Flüssigkeit. Nach dreistündigem Erwärmen auf etwa 50° waren zwei Schichten zu sehen, eine obere klare, gelbgefärbte und eine untere dunkle. Der völlig erkaltete Kolbeninhalt, der das Chlorid der Säure enthielt, wurde allmählich unter Eiszusatz und stetem Rühren (Turbine) in überschüssiges 25prozentiges, wäßriges Ammoniak eingetropft. Jeder Tropfen schied sofort das Amid in fast weißer Form aus. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wurde getrocknet und eignete sich ohne weiteres zur Weiterverarbeitung. Die Ausbeute ist leidlich.

Piperonylacetamid aus piperonylessigsaurem Ammon.

Der oben beschriebene *Ester* geht weder in der Kälte noch beim Erwärmen im offenen Gefäße mit Ammoniak in dieses Amid über, auch nicht in alkoholischer Lösung.

Digitized by Google

Erst durch Erhitzen mit Ammoniak im Einschlußrohr auf etwa 160—180° entsteht das Amid, aber auch hier in geringer Ausbeute.

Dagegen erhält man durch Erhitzen des *Ammonsalzes der Säure* leicht das Amid, woraus man ersehen kann, daß diese Methode hier der Einwirkung von Ammoniak auf Ester, die ja in manchen anderen Fällen mit ganz auffallender Leichtigkeit verläuft, weit überlegen ist.

Man erhitzt die Säure im trocknen Ammoniakstrom allmählich im Ölbade, wobei das zunächst gebildete Ammonsalz bei etwa 180° zu schmelzen beginnt. Nach zweistündigem Erhitzen auf 200—220° ist die Wasserabspaltung zum größten Teil vollendet und das Reaktionsprodukt wird aus Benzol unter Zusatz von Ligroin krystallisiert. Aus siedendem Ligroin, in dem es schwer löslich ist, krystallisiert es in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmelzp. 118—120°.

Zur Darstellung kleiner Mengen des Amids eignet sich auch das Verreiben des Säurechlorides mit Ammoniumcarbonat.

Darstellung des Homopiperonylamins.

Das *Homopiperonylamin* wurde aus dem Säureamid vermittelst Hypochlorit nach der Vorschrift von Graebe[1]) dargestellt.

10 g Amid der Methylenätherhydrokaffeesäure wurden in der Reibschale fein zerrieben, in einen Kolben von 500 ccm Inhalt gebracht und mit einer Hypochloritlösung übergossen, die aus 100 ccm 10 prozentiger Natronlauge mit dem Chlor hergestellt war, das aus 3 g Permanganat durch Salzsäure entwickelt wurde. Bei kräftigem Schütteln unter gelindem Anwärmen ging der größte Teil des Amids unter Verschwinden des Chlorgeruches in Lösung. Ohne zu filtrieren wurde auf dem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2747 (1902).

Digitized by Google

Wasserbade auf 70—80° erwärmt. Allmählich begann die Ausscheidung des Amins in Form kleiner Tropfen, die sich am Boden absetzten. Nach $^1/_2$ Stunde wurden zur vollständigen Abscheidung des Amins noch etwa 30 g festes Kaliumhydroxyd hinzugefügt. Es wurde nun noch etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 70—80° erwärmt und nach dem Erkalten dreimal mit je 25 ccm Äther oder besser thiophenfreiem Benzol ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb im Kolben das rohe, rötlich gefärbte Amin, das direkt weiter verarbeitet werden konnte oder in das Hydrochlorid übergeführt wurde.

Die benzolischen Auszüge können auch mit verdünnter Salzsäure wiederholt ausgezogen, das gelöste salzsaure Amin vom Benzol getrennt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft werden. Der Schmelzpunkt des rohen Chlorhydrates lag bei 190—195°. Die Ausbeuten, die wir in elf verschiedenen Versuchen erhalten haben, sind mäßig. Bei Verarbeitung größerer Mengen tritt nach Zusatz der Hypochloritlösung eine erhebliche Erwärmung ein, so daß gekühlt werden muß, bis das Amid in Lösung gegangen ist.

Das freie *Homopiperonylamin* siedet bei 166° und 20 mm Druck. An der Luft zieht es Kohlensäure an und gibt ein krystallinisches, in Benzol lösliches Carbonat, das unscharf bei etwa 110° schmilzt.

Das *Platinsalz* schmilzt bei etwa 225° unter Zersetzung.

Chlorhydrat des Homopiperonylamins. Medinger[1]) stellte diesen Körper dar, indem er die salzsaure Lösung des Amins eindampfte. Er gibt den Schmelzp. 197° an.

Das rohe Hydrochlorid wird aus seiner alkoholischen Lösung mit Äther gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Präparat schmilzt bei 207—208° und bildet Nadeln oder glänzende Schuppen. Es ist in der Kälte in der drei- bis vierfachen Menge Wasser

[1]) Monatsh. 27, 242 (1906).

Digitized by Google

löslich, in der Wärme äußerst leicht, etwas weniger leicht in Alkohol.

0,1530 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 16° und 755 mm Druck.
0,1047 g „ 0,0749 AgCl.

Ber. für $C_9H_{12}O_2NCl$ (201,58)		Gef.
N	6,95	6,85
Cl	17,60	17,69

Pikrat des Homopiperonylamins. Semmler hat dasselbe bereits dargestellt, aber nicht analysiert. Er gibt als Schmelzp. 160° an.

Zur Darstellung des Salzes lösten wir das Amin in Alkohol und fügten alkoholische Pikrinsäure hinzu. Das Pikrat krystallisierte nur allmählich in feinen, gelben Nädelchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie verhältnismäßig leicht löslich sind, und Trocknen im Vakuum den Schmelzp. 174—176° zeigten. Das Salz ist auch in Benzol leicht löslich.

0,1086 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 17° und 769 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_9$ (394,27)		Gef.
N	14,25	14,56

6. *Formylhomopiperonylamin*, $CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.CH_2.CH_2.NH.COH$.

16 g Homopiperonylamin werden unter Kühlung mit 4,6 g wasserfreier Ameisensäure versetzt. Es tritt Erwärmung ein und die Masse krystallisiert beim Erkalten zu einem Brei von ameisensaurem Amin, einem in Wasser leicht, in Benzol unlöslichen Salz, das einen zwischen 80 und 90° liegenden Schmelzpunkt besitzt. Dieses Salz wird nun etwa 2 Stunden lang auf 180—200° erwärmt, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch zu analysenreinem Formylhomopiperonylamin. Das übergehende Wasser enthält nur geringe Spuren von Amin oder der Formylverbindung, so daß die Ausbeute als quantitativ bezeichnet werden kann.

Die Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmelzp. 61—62°.

Digitized by Google

0,1592 g gaben 0,3627 CO_2 und 0,0796 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N$ (193,1)	Gef.
C	62,14	62,11
H	5,74	5,59

Die Formylverbindung ist in Wasser unlöslich, in Petroläther schwer, in Benzol, Chloroform und heißem Methylalkohol, aus dem sie beim Erkalten flüssig ausfällt, leicht löslich.

7. *Phenylacetyl-homopiperonylamin,*

$CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CH_2.NH.CO.CH_2.C_6H_5$.

4 g salzsaures Homopiperonylamin werden mit Kalilauge versetzt und die benzolische Lösung der Base in einen Kolben mit 3,2 g Phenylessigsäure filtriert. Nach Abdestillieren des Benzols und dreistündigem Erhitzen im Ölbade auf 160° war die Reaktion beendet. Beim Abkühlen erstarrte das Produkt krystallinisch.

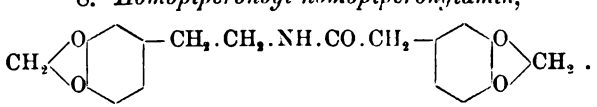
Aus der benzolischen Lösung schieden sich schöne, fächerförmige weiße Krystalle der Verbindung aus, die, vakuumtrocken, bei 96° schmolzen. Eine Probe wurde in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Trübung Wasser zugetropft. Allmählich schieden sich weiße, nadelförmige verfilzte Krystalle von seidigem Glanz ab.

0,1390 g gaben 0,3668 CO_2 und 0,0741 H_2O.
0,1100 g „ 4,80 ccm Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{17}NO_3$ (283,1)	Gef.
C	72,06	71,97
H	6,05	5,96
N	4,95	5,24

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform sehr leicht, in Petroläther weniger löslich.

8. *Homopiperonoyl-homopiperonylamin,*



4,5 g rohes Amin wurden in einem Fraktionierkolben mit 5 g Homopiperonylsäure versetzt und 8 Stunden lang

Digitized by Google

im Ölbade auf einer Temperatur von 160° erhalten. Nach dem Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer festen Masse, die mit heißem Alkohol herausgelöst wurde. Der beim Erkalten auskrystallisierende Körper wurde aus Toluol und Ligroin umgelöst und schmilzt bei 119°. Die Ausbeute ist gut.

0,1515 g gaben 0,3663 CO_2 und 0,0718 H_2O.
0,1833 g „ 6,6 ccm Stickgas bei 17° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{17}NO_5$ (327,2)	Gef.
C	65,91	65,94
H	5,24	5,27
N	4,28	4,30

Zur Darstellung von Homopiperonylsäure,

$CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.COOH$.

Die Vorschrift von Tiemann[1]) liefert Homopiperonylsäure nur in Spuren. Nach vielen Versuchen gelangten wir zu einer Vorschrift, die eine sichere Ausbeute von wenigstens 5 Proz. des angewandten Safrols an Säure gibt.

In eine gut gekühlte Lösung von einem Teile Safrol in 80 Tln. Aceton wurden unter Rühren mit einer Turbine 3 Teile feinzerriebenes Permanganat portionsweise bis zur Entfärbung eingetragen. Der entstandene Niederschlag, enthaltend das Kaliumsalz der Homopiperonylsäure und das der in vorwiegender Menge entstandenen Piperonylsäure, wurde abgesaugt, mit Wasser angerührt und mit schwefliger Säure zersetzt, wobei die sehr schwer lösliche Piperonylsäure fast vollständig ausfällt. Es wurde abfiltriert und ausgeäthert. Der Ätherrückstand, aus Homiperonylsäure bestehend, krystallisiert aus wenig heißem Wasser in weißen Nädelchen in fast reiner Form aus.

Wegen der heftigen Reaktion und der Schwierigkeit, größere Mengen Reaktionsgemisch in der erforderlichen Weise zu kühlen, konnten immer nur 10 g Safrol auf einmal verarbeitet werden. Aus 20 Versuchen erhielten wir etwa 10 g Homopiperonylsäure.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2883 (1891).

Digitized by Google

9. *Oxalyl-di-phenäthylamin*[1]),

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.OC$$
$$\vert$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.OC$$

5 g Amin werden in einem Fraktionierkölbchen unter Kühlung nach und nach mit der berechneten Menge (1,12 g) wasserfreier Oxalsäure versetzt, wobei sich unter starker Wärmeentwicklung ein krystallinisches Oxalat bildet, das im Ölbade bei etwa 170° Wasserdämpfe zu entwickeln beginnt. Nach etwa zweistündigem Erhitzen auf 180—200° ist die Reaktion vollendet. Das bei dieser Temperatur flüssige, dunkelgelb gefärbte Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von feinen nadelförmigen Krystallen, die mit verdünnter warmer Salzsäure ausgewaschen und, wenn nötig, noch aus Benzol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute wird dadurch herabgesetzt, daß sich wahrscheinlich auch das saure Oxalat bildet, das unter Kohlensäureabspaltung anfangs in das oben beschriebene Formylphenäthylamin übergeht.

Im günstigsten Falle von vier Versuchen ergaben 11 g Amin und 3,7 g Säure 8,2 g Oxamid, entsprechend 61,2 Proz. der berechneten Menge.

Siedendes Benzol löst die Verbindung schwer, siedendes Toluol, Xylol und Alkohol bedeutend leichter. Aus Benzol und dessen Homologen krystallisiert sie in feinen, verfilzten schneeweißen Nädelchen, aus Alkohol in derben weißen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°. (Neubert fand 180°.)

Der Körper läßt sich unzersetzt destillieren und ist gegen verdünnte Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähig. Zur Analyse wurde er im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1825 (1886). Diese Verbindung ist bereits von Neubert aus Phenäthylamin und Oxalsäureäthylester dargestellt.

Digitized by Google

0,1518 g gaben 0,4043 CO_2 und 0,0942 H_2O.
0,1696 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 16° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$ (296,24)	Gef.
C	72,90	72,66
H	6,81	6,94
N	9,48	9,62

10. *Oxalyldihomopiperonylamin*,

$$CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.(CH_2)_2.NH.OC$$
$$\vert$$
$$CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.(CH_2)_2.NH.OC$$

Molekulare Mengen Homopiperonylamin und wasserfreier Oxalsäure vereinigen sich sofort unter starker Erwärmung zu dem weißen krystallinischen Oxalat. Im Ölbade erhitzt, beginnt das Salz bei etwa 130° unter Wasserabspaltung zu schmelzen. Man führt die Reaktion durch fünfstündiges Erhitzen auf 170—180° zu Ende und entfernt die letzten Anteile des Reaktionswassers im Vakuum.

Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Oxamid löst sich leicht in siedendem Alkohol und Toluol, schwerer in Benzol. Aus Benzol und dessen Homologen umkrystallisiert, bildet es rein weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 196—197° (korr.). Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1870 g gaben 0,4295 CO_2 und 0,0885 H_2O.
0,1316 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_6$ (384,24)	Gef.
C	62,46	62,64
H	5,25	5,30
N	7,31	7,36

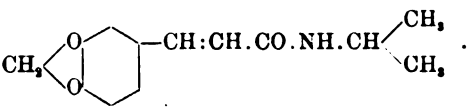
Es sei hier noch angeführt, daß auch die höheren zweibasischen Carbonsäuren durch Erhitzen ihrer Ammonsalze in die entsprechenden Diamide übergeführt werden können. So haben die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. die Darstellung des Adipinsäurediamids und seiner Homologen durch Erhitzen des Ammonsalzes dieser Säure im Ammoniakstrom auf 200° patentiert, um auf diesem

Digitized by Google

Wege Ausgangsmaterial für das Erythren und Isopren zu gewinnen. Selbstverständlich war unter diesen Reaktionsbedingungen bei Gegenwart von Ammoniak ebensowenig das ringförmige Säureimid zu erwarten, wie in Gegenwart von Wasser ein Anhydrid zu erwarten gewesen wäre.

11. *Synthese des Fagaramids*

(Piperonylacrylsäure-isobutylamid),



Piperonylacrylsäure wird mit überschüssigem Isobutylamin (Kahlbaum) zusammengebracht und das krystallinische Salz im Ölbade erhitzt. Bei etwa 190° beginnt die Masse unter Wasserabspaltung zusammenzuschmelzen. Man läßt von Zeit zu Zeit ein Tröpfchen Amin durch den Kühler hineinfallen und hält die Temperatur $2^1/_2$ Stunden auf 190—200°, destilliert dann das überschüssige Amin ab und behandelt den Rückstand mit etwas Sodalösung.[1]) Das zurückbleibende, hellbraun gefärbte, krystallinische Amid vom Schmelzp. 108—112° löst sich in der Wärme leicht in absolutem Alkohol, mäßig in Petroläther und ist in Wasser unlöslich. Aus verdünntem Alkohol oder Petroläther umkrystallisiert, bildet es feine, weiße, seideglänzende Nädelchen vom Schmelzp. 116—117°.

Das Amid ist dem Schmelzpunkt und der Mischprobe nach identisch mit dem Fagaramid, das Thoms und Thümen[2]) durch Extraktion der Wurzelrinde von Fagara xanthoxyloides gewannen.

Hrn. Prof. Thoms, der die Freundlichkeit hatte uns eine Probe zu übersenden, sprechen wir auch hier unsern besten Dank aus.

[1]) Durch Natronlauge wird das gebildete Amid wieder hydrolysiert.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3718 (1911).

Digitized by Google

Zur Analyse wurde das Amid im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1137 g gaben 0,2822 CO_2 und 0,0695 H_2O.

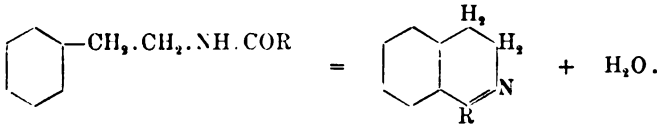
	Ber. für $C_{14}H_{17}NO_3$ (247,18)	Gef.
C	67,96	67,69
H	6,94	6,83

II. Dihydroisochinolin-Synthesen;

von *Herman Decker*, *Walter Kropp*, *Heinrich Hoyer* und *Paul Becker*.

Allgemeines.

Bischler und Napieralsky[1]) haben 1893 die Acylderivate des Phenäthylamins zu Dihydroisochinolinderivaten kondensiert:



Die Angaben dieser Forscher ließen aber immerhin einige Zweifel über die Natur der entstehenden Basen bestehen, insbesondere auch über die allgemeinere Verwendbarkeit der Reaktion, da ihre Bemühungen, das einfachste Dihydroisochinolin darzustellen, fruchtlos verliefen.

Erst 1909 haben einerseits Pictet und Kay[2]) und andererseits Decker und Kropp[3]), geleitet vom Interesse, das Isochinolinsynthesen für manche synthetische Probleme der Alkaloidchemie boten, die Reaktion weiter verfolgt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1906 (1893).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1976 (1909).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2075 (1909).

Digitized by Google

Während Pictet und Kay die methodische Verbesserung angaben, in einem Lösungsmittel von geeignetem und konstantem Siedepunkt (Toluol und Xylol) die Kondensation mit Phosphorpentoxyd vorzunehmen, versuchten Decker und Kropp einen anderen, schon von Bischler und Napieralsky angegebenen Umweg über die Imidchloride gangbar zu machen.

Im Anschluß an letztere Versuche ist auch die vorliegende Arbeit entstanden. Wir fanden bald, daß Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auch ohne Anwendung von Aluminiumchlorid die Kondensation bewirken und vor dem von Bischler und Napieralsky empfohlenen und von Pictet und Kay benutzten Phosphorpentoxyd unter anderem auch den Vorteil der Mischbarkeit mit dem Lösungsmittel besitzen.

Praktisch gestaltete sich dann die Ausführung der Kondensation so, daß man einen Teil der Acylverbindungen mit etwa 5—10 Tln. schwefelfreiem Benzol, Toluol oder Xylol im Ölbade unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit zum Sieden bringt und allmählich eine Lösung oder Aufschlämmung von 5 Tln. Lösungsmittel und 1—2 Tln. Kondensationsmittel unter energischem Umrühren einträgt. Die Reaktion setzt unter erheblicher Wärmeentwicklung ein; durch geeignete Wärmeregulierung wird die Flüssigkeit in schwachem Sieden erhalten. Die Reaktion ist als beendet zu betrachten, wenn eine Probe der klaren über dem Bodensatz stehenden Lösung nach Verdunsten keine Acylverbindung mehr hinterläßt, was bei dem Siedepunkt des Xylols oft schon nach mehreren Minuten eintritt, bei dem des Benzols im gleichen Falle über $^1/_2$ Stunde dauert. Im allgemeinen wird ein Teil der Acylverbindung stets zum Amin verseift, das bei der Weiterverarbeitung dem Dihydroisochinolinderivat folgt.

Schon aus diesem Grunde ist es angezeigt, höhere Temperaturen zu vermeiden. Auch werden die Methoxyl- und Dioxymethylengruppen beim Siedepunkte des Benzols so gut wie gar nicht angegriffen, während bei

Digitized by Google

Verwendung von Xylol das Auftreten von freien Phenolen immer beobachtet werden kann.

Im experimentellen Teile haben wir die fortwährende Wiederholung der wenig Abwechslung bietenden Vorschriften weggelassen.

Die Verarbeitung der Kondensationsprodukte, die aus einer Schicht von Kohlenwasserstoff, in der beim normalen Verlauf nichts Verwertbares mehr enthalten ist, und einer in derselben unlöslichen, meistens harzartigen, mehr oder weniger verfärbten, am Boden und Wänden des Gefäßes haftenden Masse bestehen, gestaltet sich folgendermaßen:

Das Harz, das die Phosphate der Base und überschüssiges Kondensationsmittel enthält, wird mit 10—20 Tln. Wasser wiederholt ausgekocht, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure, oder in Alkohol gelöst und mit Wasser das in letzterem Unlösliche ausgefällt, abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol abdestilliert. Die wäßrigen Lösungen können dann von sich in der Kälte noch ausscheidenden neutralen Substanzen durch Filtration, bzw. Ausschütteln mit Benzol befreit werden. Nun werden die Basen mit Alkalien frei gemacht und abfiltriert, falls sie fest, oder mit Benzol ausgeschüttelt, falls sie flüssig sind. Aus der benzolischen Lösung können die Basen entweder durch Vertreiben des Lösungsmittels als solche, oder mit benzolischer Pikrinsäure in Form von in Benzol stets unlöslichen Pikraten gefällt werden, oder aber auch mit Salzsäure ausgeschüttelt und in Form der Chlorhydrate isoliert werden.

Von den die Dihydroisochinoline begleitenden, durch Verseifung entstandenen *Phenäthylaminbasen* kann man jene am besten durch Auskochen der Pikrate mit Alkohol befreien; während nämlich die Pikrate der Ringbasen darin sehr schwer löslich sind, werden die Aminpikrate leicht aufgenommen.

Die Kondensation der *Formylderivate* gibt unter Umständen nur äußerst schwache Ausbeuten an Ringbasen,

Digitized by Google

denn der größte Teil der Formylverbindung wird, wie das Decker und Becker[1]) früher gezeigt haben, zu einer eigentümlichen trimolekularen Reaktion verbraucht, wobei ein Malonsäurederivat entsteht:

$$\begin{array}{l} HCO.NH.CH_2.CH_2C_6H_5 \\ OCH.NH.CH_2.CH_2C_6H_5 \\ HCO.NH.CH_2.CH_2C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO.NH.(CH_2)_2.C_6H_5 \\ CH.NH.(CH_2)_2.C_6H_5 \\ CO.NH.(CH_2)_2.C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

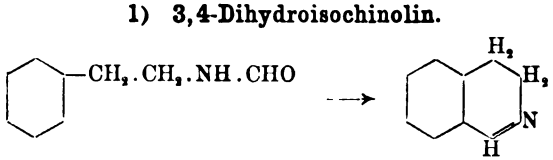
Nur die Derivate der Ameisensäure — die Formylverbindungen — können diese Reaktion eingehen, denn den Derivaten der übrigen Fettsäuren fehlt das dazu notwendige Wasserstoffatom der Formylgruppe.

Wir haben diese Nebenreaktion nun auch im Falle des Formyl-h-piperonylamins ebenfalls mit Sicherheit nachweisen können. Die Aminomalonyldiamidderivate sind viel schwächere Basen als die Dihydroisochinolinderivate, was die Trennung der beiden gleichzeitig entstehenden Reaktionsprodukte ermöglichte.

Es erübrigt noch zu bemerken, daß zu den Kondensationen zum allergrößten Teil Acylverbindungen genommen wurden, die nach der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Methode gewonnen waren. So hatte man von vornherein die Garantie eines möglichst trockenen Ausgangsmaterials, was zum Gelingen der Kondensation eine unumgängliche Bedingung ist.

I. Derivate des Phenäthylamins.

1) 3,4-Dihydroisochinolin.



Wie soeben[2]) erwähnt, gibt Formylphenäthylamin $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CHO$ unter den Bedingungen der

[1]) Kondensation eines substituierten Formamids zu einem Derivat des Aminomalonyldiamids. Diese Annalen 382, 370 (1911).

[2]) Diese Annalen 382, 369 (1911).

Digitized by Google

Bischler und Napieralskyschen Synthese hauptsächlich Phenäthylaminomalonyldiphenäthyldiamid, $C_6H_5.(CH_2)_2.NH.CH:[CO.NH(CH_2)_2.C_6H_5]_2$.

Bei Verarbeitung größerer Mengen der Formylverbindung nach den früheren Angaben[1]) gelingt es aber, neben dem im Wasser nahezu unlöslichen Phosphat des Malonsäurederivates auch geringe Mengen von Phosphaten zu sammeln, die in heißem Wasser leicht in Lösung gehen. Aus den ersten Wasserauszügen des Rohproduktes scheidet Kalilauge ein bernsteingelbes Öl ab, das, in Benzol aufgenommen und über Kaliumhydroxyd getrocknet, eine Base liefert, die mit benzolischer Pikrinsäurelösung ein dunkelgelbes krystallinisches Pikrat von unscharfem Schmelzpunkt ergab. Warmer Alkohol löst die Hauptmenge leicht, während geringe Mengen eines gelbbraun gefärbten und schwerer löslichen Pikrates zurückbleiben.

Das leicht lösliche Pikrat wurde durch Schmelzpunkt (171°) und Mischprobe als das des *Phenäthylamins* identifiziert; dies wird durch Zersetzung seiner Formylverbindung entstanden sein.

Das schwer lösliche Pikrat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol nur wenige Grade höher, bei 174—176°. Die Mischprobe beider schmilzt jedoch unscharf bei 135—143° und zeigt, daß hier ein neues Pikrat vorliegt. Beim Verkochen einer Probe der bei 174° bis 176° schmelzenden Verbindung mit Natronlauge macht sich ein charakteristischer isochinolinartiger Geruch bemerklich. Die Vermutung, hier sei ein *Pikrat des Dihydroisochinolins*, des normalen Produktes der Bischler und Napieralskyschen Synthese isoliert worden, wurde durch die Analyse bestätigt. Die intramolekulare Ringbildung ist aber durch die trimolekulare Reaktion der Malonyldiamidbildung so weit zurückgedrängt, daß ihre Feststellung besonderer Versuche in größerem Maßstabe erheischte.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Pikrat des Dihydroisochinolins, $C_9H_9N.C_6H_3N_3O_7$.

Der Körper ist in Benzol nahezu unlöslich und krystallisiert aus Alkohol, in dem er sich in der Wärme löst, in feinen glänzenden, dunkelgelben Blättchen, welche bei 174—176° schmelzen. Bei der Verbrennung zeigte das Pikrat starke Neigung zum Explodieren.

0,1481 g gaben 0,2739 CO_2 und 0,0452 H_2O.
0,2376 g „ 32,3 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{11}N_4O_7$	Gef.
C	49,98	49,95
H	3,36	3,66
N	15,58	15,47

Bei der Kondensation größerer Mengen Phenäthylformamid mittels Phosphoroxychlorid konnten wir neben den Pikraten des Malonylderivates und des Phenäthylamins noch ein drittes Pikrat isolieren, das aus Alkohol, in dem es sich schwer löst, in feinen gelben Blättchen krystallisiert, die in Benzol nahezu unlöslich sind und bei 185—186° schmelzen. Mit dem Dihydroisochinolinpikrat (Schmelzp. 174—176°) ist es nicht identisch, denn die Mischprobe schmilzt unscharf bei 153—158°.

Wir haben diese Versuche nicht weiter verfolgt, da die Ausbeuten an den Nebenprodukten im Vergleich zum Malonylderivat nur geringe sind. Aus dem gleichen Grunde wurde auch von der Darstellung größerer Mengen von Dihydroisochinolin vorläufig abgesehen; sie ist aber weiter mit keinerlei Schwierigkeiten verbunden, wenn man genügende Mengen Ausgangsmaterial in Arbeit nimmt, um bei einigen Prozenten Ausbeute die Destillation der freien Base ausführen zu können.

Der Mißerfolg der Versuche von Bischler und Napieralsky[1]), zum Dihydroisochinolin zu gelangen, ist übrigens auch darauf zurückzuführen, daß das von ihnen verwandte Formamid durch Kochen des Amins mit Ameisensäure und nachfolgende Destillation dargestellt wurde. Unter diesen Bedingungen destilliert aber stets

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1903 (1893).

Digitized by Google

auch unverändertes ameisensaures Amin über; die Wasserabspaltung aus diesem Salz erfordert eine bestimmte Zeit (mehrere Stunden) und diese läßt sich nicht durch Erhöhung der Temperatur allein ersetzen, welche nur Dissoziation in Amin und Säure, die sich in der Vorlage wieder vereinigen, hervorruft. Daher hatten die genannten Autoren stets formiathaltige Präparate unter den Händen; wir konnten sowohl die Malonylderivatkondensation, als auch die Isochinolinsynthese nur mit Erfolg durchführen, nachdem wir die oben in anderem Zusammenhange beschriebene Methode[1]) ausgearbeitet hatten, vollkommen wasser- und salzfreie Formylverbindung darzustellen durch Erhitzen des Formiates auf bestimmte Temperatur bis zur Beendigung der Wasserabspaltung.

2) 1-Benzyl-dihydroisochinolin.

Pictet und Kay[2]) einerseits und Decker und Kropp[3]) andererseits haben dieses Kondensationsprodukt beinahe gleichzeitig beschrieben. Die vermittels Phosphorpentachlorid gewonnene Ringbase stimmte jedoch im Schmelzpunkt ihres Pikrates nicht mit den Angaben der Genfer Forscher überein, welche Phosphorpentoxyd benutzt hatten. Wir hielten im einen oder anderen Falle die Bildung von nichthydriertem Isochinolinderivat neben dem Dihydroprodukt nicht für ausgeschlossen und haben daher Versuche mit verschiedenen Kondensationsmitteln nebeneinander ausgeführt, um zu sehen, ob nicht etwa verschiedene Basen entstehen.

10 g trockenes Phenacetyl-phenäthylamin werden nach Decker und Kropp[4]) behandelt. Die Gesamtmenge der Basen (8 g) wird, wie a. a. O. beschrieben ist, aus der Reaktionsmasse isoliert und im Vakuum destilliert.

[1]) Siehe vorhergehende Abhandlung.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1976 (1909).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2075 (1909).
[4]) a. a. O.

Digitized by Google

Bei 130—140° (35 mm) geht ein wasserhelles Öl über, das mit benzolischer Pikrinsäure ein hellgelbes, in Benzol mäßig lösliches Pikrat gibt, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 181—182° schmilzt und sich vom Benzyldihydroisochinolin ableitet.

Bei 220—230° (30 mm) ging dann noch eine geringe Menge über, die an der Luft sofort Kohlensäure anzog. Das daraus dargestellte Pikrat bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol feine gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 229—231°. Wir vermuten, daß hier vielleicht das Pikrat des Di-phenäthylamins[1]), $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5$, vorliegt, das aus dem sich immer teilweise zurückbildenden Phenäthylamin entstanden war.

Die Hauptmenge ging bei 240° und 30 mm noch nicht über; sie muß hauptsächlich aus unverändertem Ausgangsmaterial bestanden haben, denn das Verkochen mit alkoholischer Salzsäure gab Phenylessigsäure, bzw. deren Äthylester und Phenäthylamin.

Nicht unerwähnt möge bleiben, daß ganz allgemein bei der Verarbeitung der Rohprodukte von Aluminiumchloridsynthesen mit stickstoffhaltigen Verbindungen durch Ausziehen mit Salzsäure sich schwer lösliche, harzartige Aluminiumchloriddoppelsalze bilden. Dies kann unter Umständen dazu führen, daß entstandene Basen ganz übersehen werden, da man sie natürlich nicht in den *säureunlöslichen* Harzen suchen wird. Derartige Aluminiumchloridschmelzen müssen also stets zuerst vermittelst Alkalien vom Aluminiumhydroxyd befreit werden.

Da Pictet und Kay[2]) den Schmelzpunkt des Benzyldihydroisochinolinpikrates zu 174—175° angeben, während wir 182° (unkorr.) fanden, wiederholten wir die Synthese auch noch nach ihren Angaben, erhielten aber ebenfalls das Pikrat vom Schmelzp. 182°.

---

[1]) Picini und Fileti, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1308 (1879), haben beim Erhitzen von salzsaurem Phenäthylamin diese hochsiedende Base erhalten.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1976 (1909).

Digitized by Google

1-Benzyl-3,4-dihydroisochinolinpikrat, $C_{16}H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$, bildet hellgelbe, feine Prismen, die sich in kaltem Benzol sehr wenig, in siedendem mäßig, in Alkohol ziemlich leicht lösen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 182°. Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

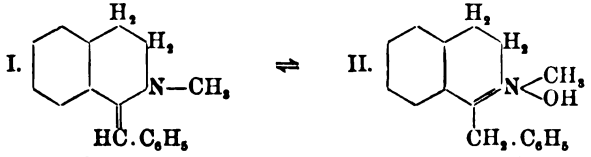
0,1504 g gaben 0,3230 CO_2 und 0,0559 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}N_4O_7$	Gef.
C	58,62	58,57
H	4,04	4,16

Auch bezüglich des freien Benzyldihydroisochinolins können wir alle Angaben von Pictet und Kay bestätigen. Es scheinen sich also unter normalen Bedingungen der Bischler-Napieralskyschen Reaktion weder mit Phosphorpentoxyd, noch mit Phosphorchloriden nichthydrierte Isochinoline zu bilden.

Mit Dimethylsulfat reagiert die Base unter Bildung eines quaternären Salzes, das den quaternären Salzen des Benzylisochinolins nahesteht und genau wie dieses und die Alkylpapaveriniumbasen[1]) mit Alkalien unter Umlagerung und Wasserabspaltung eine gelbe, ungesättigte Isobase (I) gibt, welche von Benzol leicht aufgenommen wird und daraus beim Schütteln mit Wasser (leichter mit Säure) wieder das quaternäre, farblose Hydroxyd, bzw. Salz zurückgibt.[2])

Diese Vorgänge finden in folgenden Formeln ihren Ausdruck:



Isobase quat. Ammonbase

[1]) Decker u. Pschorr, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3396 (1904).
[2]) Decker und Klauser, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 525 (1904).

Digitized by Google

3) 1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolin.

Auch die innere Kondensation des Benzoylphenäthylamins verläuft, gleichgültig, ob man mit dem Oxyde, dem Chloride oder dem Oxychloride des Phosphors arbeitet, stets unter Bildung derselben Ringbase.

Chlorhydrat. In allen Fällen hinterbleibt dasselbe Chlorhydrat beim Eindampfen der basischen Reaktionsprodukte mit Salzsäure als krystallinische Masse, die selbst in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung fällt absoluter Äther, der das Salz nicht löst, ein feinkrystallinisches, nicht zerfließliches Pulver, welches scharf bei 225° schmilzt. Chloroform löst es bereits in der Kälte, Petroläther fällt es wieder aus. Es schmeckt zuerst salzig, dann intensiv beißend; ein bitterer Geschmack war dagegen nicht zu bemerken. Wir fanden abweichend von Pictet und Kay, daß wenige Teile kalten Wassers das Salz lösen. Zur Analyse wurde das Salz über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1955 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.

	Ber für $C_{15}H_{14}NCl$	Gef.
N	5,78	5,83

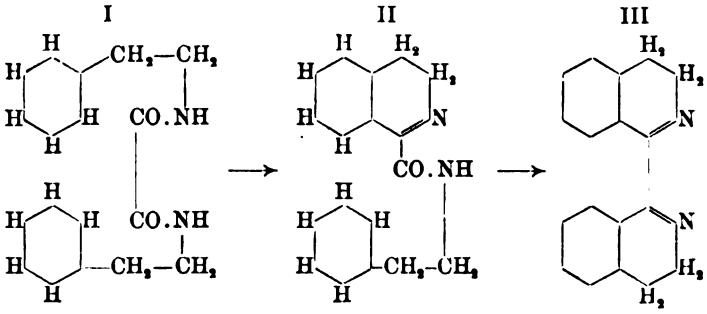
Den Schmelzpunkt des *Chloroplatinates* fanden Pictet und Kay bei 229—230°, Decker und Kropp bei 230 bis 233° (korr.); die Angabe von Bischler und Napieralsky zu 194—195° beruht daher sicherlich auf einem Irrtum.

4) Innere Kondensation des symmetrischen Oxalyldiphenäthylamins.

Wir hatten die Absicht, die Ringschließung der Acylverbindungen des Phenäthylamins auf dessen Oxalylderivat (I) anzuwenden, um hier zu Derivaten des vierfach hydrierten 1,1-Diisochinolyls (III) zu gelangen. Das diesem zugrunde liegende Diisochinolin steht in naher Beziehung zu einer Reihe von natürlichen Alkaloiden (z. B. Corydalisalkaloide). Indessen haben wir unsere

Digitized by Google

Versuche nur bis zum halbseitigen Ringschluß durchführen können im Sinne der Formeln I ⟶ II:



Die Versuche, die Kondensation des entstandenen Isochinolinderivates (II) nochmals auszuführen, haben zu keinem Ergebnis geführt; bei noch so energischen Kondensationsbedingungen blieb die halbseitig geschlossene Base unverändert, es scheint also, als ob gegen die Kondensation zum Diisochinolinderivat eine Abneigung bestände.

Wir bereiteten die als Ausgangsmaterial dienende Oxalylverbindung nach einer besonderen a. a. O. angeführten Vorschrift.[1]) Es ist gleichgültig, nach welcher Methode die innere Kondensation ausgeführt wird; man erhält stets ein Pikrat vom Schmelzp. 167—168°, welches mit dem nahe (171°) schmelzenden Phenäthylaminpikrat in der Mischprobe eine Depression von 10—13° gibt. Die Analysen stimmen gut auf ein

Pikrat des Dihydroisochinolyl-(1)-carbonsäurephenäthylamids (siehe Formel II),

$$(C_9H_6N).CO.NH.(CH_2)_2.C_6H_5.(C_6H_3N_3O_7).$$

Die Verbindung krystallisiert aus siedendem Alkohol in feinen Nädelchen von charakteristischer zeisiggrüner Farbe. Benzol löst sie nicht.

0,1500 g, im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet, gaben 0,3121 CO_2 und 0,0595 H_2O.

[1]) Siehe vorhergehende Abhandlung.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{24}H_{21}N_5O_6$	Gef.
C	56,76	56,74
H	4,18	4,43

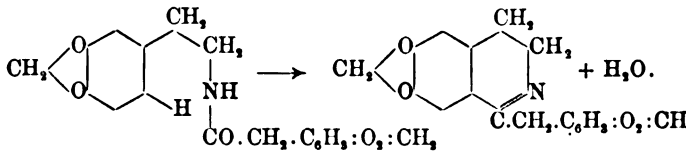
Das *Chlorhydrat* des Kondensationsproduktes wurde durch Umkrystallisieren der nach dem Eindampfen der benzolischen Lösung (die durch Ausschütteln der aus dem Pikrat freigemachten Base erhalten wird) mit Salzsäure verbleibenden Krystallmasse aus absolutem Alkohol in feinen weißen Nädelchen vom Schmelzp. 191—193° gewonnen. Das Salz ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Aceton, Toluol und Chloroform, unlöslich in Äther und besitzt einen äußerst bitteren Geschmack.

Eine weitere Bestätigung findet unsere — vorläufig unter Vorbehalt gegebene — Formel II darin, daß die aus dem Pikrat isolierte Base bei mehreren Versuchen der Hydrolyse mit Salzsäure (bei 120° im Rohr) *Phenäthylamin* abspaltet, wie es von einer nach Formel II gebauten Base zu erwarten wäre. Auch ein zweites Spaltstück wies darauf hin, daß sich ein *Isochinolinring* gebildet hat. Wir hoffen später über die Base und ihre Konstitution Bestimmteres mitteilen zu können.

Bei den Versuchen, nochmals nach Bischler und Napieralsky eine innere Kondensation der aus dem Pikrat gewonnenen Base durchzuführen, erhielten wir aus der Reaktionsmasse stets das oben beschriebene Pikrat vom Schmelzp. 167° zurück.

II. Derivate des Homopiperonylamins.

5) Ringschluß des Homopiperonoyl-homopiperonylamins,



Das von Decker und Kropp[1]) beschriebene, durch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1192 (1909).

Digitized by Google

Einwirkung von Ammoniak auf Piperonalbrenztraubensäure erhaltene N-Homopiperonyl-C-piperonylglykokoll:

$$CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.CH_2.\underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{C}}H.NH.CO.CH_2.C_6H_3{:}O_2{:}CH_2$$

wird im Ölbade über seinen Schmelzpunkt hinaus bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Das entstandene Homopiperonoyl-homopiperonylamin:

$$CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.CH_2.CH_2.NH.CO.CH_2.C_6H_3{:}O_2{:}CH_2$$

gibt, in Toluol gelöst und kondensiert, ein Pikrat, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 220° zeigt und nach der Mischprobe mit dem in gleicher Weise aus dem oben beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen Homopiperonoyl-homopiperonylamin identisch ist.

Pikrat des Piperonyl-norhydrastinins[1]),

$[CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.CH_2.C_{10}H_8O_2N].[C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Das rohe Pikrat wird aus benzolischer Lösung mit benzolischer Pikrinsäure ausgefällt und mehrere Male mit je 20 Tln. Alkohol ausgekocht, um die Pikrate anderer basischer Produkte zu entfernen, und bis zum konstanten Gewicht im Vakuum getrocknet. Es bildet charakteristische, gut ausgebildete Würfel.

0,1718 g gaben 0,3384 CO_2 und 0,0532 H_2O.

0,1442 g „ 12,5 ccm Stickgas bei 13° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_{11}N_4$ (538,2)	Gef.
C	53,52	53,72
H	3,37	3,51
N	10,42	10,56

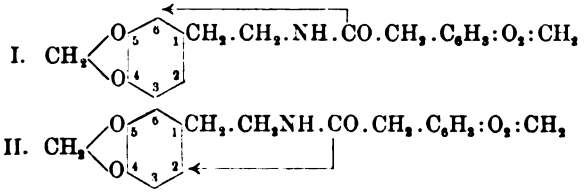
In Petroläther, Chloroform und Benzol ist das Pikrat in der Hitze so gut wie unlöslich; in siedendem Alkohol löst es sich sehr wenig, läßt sich aber aus großen Mengen gut umkrystallisieren. Es schmilzt unter Schwärzung, völliger Zersetzung und Gasentwicklung bei 220 bis 223°, ist lichtempfindlich und färbt sich nach einigen Stunden in direktem Sonnenlichte graubraun.

Neben diesem Pikrat treten bei der Fällung der benzolischen Lösung der basischen Kondensationsprodukte

[1]) Norhydrastinin = Methylendioxy-dihydroisochinolin.

Digitized by Google

noch geringe Mengen eines deutlich unterscheidbaren tadelförmigen Pikrates vom Schmelzp. 228° auf, das die gleichen Löslichkeitsverhältnisse aufweist. Es ist möglich, daß es sich hier um das zweite der Theorie nach vorauszusehende Isomere handelt, da der Ringschluß ja nach zwei Richtungen hin erfolgen kann:



Für die Base des Pikrates vom Schmelzp. 220° ist der Ringschluß im Sinne der Formel II angenommen, weil sie sich in Hydrastinin verwandeln läßt, wie später gezeigt werden wird. Diese Verbindung ist aber ein Derivat des in 1:2:4:5 substituierten Benzols.

1-Piperonyl-norhydrastinin, $CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.C_{10}H_8O_2N$.

Aus dem Pikrat vom Schmelzp. 220° läßt sich durch Digerieren mit Ammoniak, Aufnehmen in Benzol und Verdunsten des Lösungsmittels die freie Base in krystallinischer Form gewinnen. Benzol, Chloroform und Alkohol lösen sie sehr leicht, Petroläther weniger, Wasser nicht. Aus Petroläther krystallisiert sie in farblosen feinen Schuppen oder bei langsamem Verdunsten in Büscheln vom Schmelzp. 136—137°.

0,1422 g gaben 5,10 ccm Stickgas bei 23° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_4N$ (309,1)	Gef.
N	4,53	4,15

Mit verdünnten Säuren bildet die Base gelbe, schön blau fluorescierende Lösungen. Das Chlorhydrat bildet gelbe, im Wasser leicht lösliche Krystalle.

Chloroplatinat des Piperonyl-norhydrastinins,

$(C_{18}H_{15}O_4N)_2PtCl_6H_2$.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung der Base fielen gelbe Krystalle aus. Der Nieder-

Digitized by Google

schlag wurde aus ziemlich konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert. Das so gewonnene Platinat wird beim Erhitzen bei 175° dunkel und sintert bei 180° unter Schwärzung und Zersetzung zusammen.

0,1919 g gaben 0,2968 CO_2 und 0,0565 H_2O.

	Ber. für $C_{36}H_{32}N_2O_8PtCl_6$	Gef.
C	42,02	42,11
H	3,13	3,27

6) 1-Benzyl-norhydrastinin, $C_7H_7.C_{10}H_8O_2N$.

Phenacetylhomopiperonylamin[1]) läßt sich zu einer Ringbase kondensieren, die wir in Form ihres Pikrates isolierten. Nach den Angaben des D.R.P. 235538 der Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. geht die freie Base bei 16 mm und 240° als Öl über; mit Jodmethyl gibt sie in der Kälte ein gelbes, in Nadeln krystallisierendes Jodmethylat $C_{17}H_{15}O_2N.CH_3J$ vom Schmelzp. 253°; das Jodäthylat $C_{17}H_{15}O_2N.C_2H_5J$ schmilzt bei 214°.

Pikrat des Benzyl-norhydrastinins,

$[C_{17}H_{15}O_2N][C_6H_2(NO_2)_3OH]$.

Das rohe Pikrat wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte einen scharfen Schmelzp. von 205—206° unter Schwärzung und beginnender Zersetzung. Es bildet schöne, hellgelbe, nadelförmige Krystalle.

0,1583 g gaben 0,3249 CO_2 und 0,0538 H_2O.

0,1933 g „ 18,9 ccm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{31}H_{18}O_9N_4$ (492,2)	Gef.
C	55,85	55,98
H	3,67	3,78
N	11,34	11,25

7) 1-Phenyl-norhydrastinin, $C_6H_5.C_{10}H_8O_2N$.

Benzoesaures Homopiperonylamin,

$CH_2:O_2:C_6H_3(CH_2)_2.NH_2.C_6H_5COOH$.

Das Salz wurde in geringen Mengen als Nebenprodukt bei der Darstellung des Benzyliden-h-piperonyl-

[1]) Siehe vorhergehende Abhandlung über Acylverbindungen.

Digitized by Google

amins gewonnen, von dem es infolge seiner geringen Löslichkeit in heißem Ligroin und Benzol leicht zu trennen ist. Aus siedendem Ligroin umkrystallisiert, bildet es feine gelbgrüne Nadeln vom Schmelzp. 115°, die sich in Wasser nicht lösen. Zur Analyse wurde es über Schwefelsäure im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1558 g gaben 0,3825 CO_2 und 0,0840 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{17}NO_4$	Gef.
C	66,86	66,95
H	5,96	6,03

Benzoyl-homopiperonylamin,

$C_6H_5.CO.NH(CH_2)_2.C_6H_3:O_2:CH_2$.

Diese Verbindung kann sowohl durch Erhitzen des Benzoates auf 180° als auch nach Schotten-Baumann aus Benzoylchlorid und Amin gewonnen werden. Sie bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 122°, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen. In Benzol ist sie sehr leicht, in Wasser unlöslich.

0,2200 g gaben 0,5762 CO_2 und 0,1090 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$ (269)	Gef.
C	71,33	71,42
H	5,62	5,54

Pikrat des 1-Phenyl-norhydrastinins,

$C_{16}H_{13}O_2N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das innere Kondensationsprodukt des Benzoylhomopiperonylamins wurde in Form des in Benzol unlöslichen, in Alkohol sehr schwer löslichen Pikrates isoliert. Es bildet nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ein gelbes krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 188 bis 190°. Zur Analyse wurde es über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1621 g gaben 16,0 ccm Stickgas bei 24° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_9N_4$ (480)	Gef.
N	11,67	11,33

Digitized by Google

1-Phenyl-norhydrastinin[1]), $C_6H_5.C_{10}H_8O_2N$.

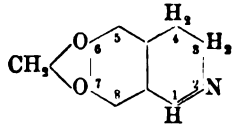
Die freie Base läßt sich leicht und in befriedigender Ausbeute aus dem rohen mit Eis zersetzten Kondensationsprodukt isolieren. Sie krystallisiert aus Alkohol in großen farblosen Prismen vom Schmelzp. 141°.

0,2462 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck, über H_2O gemessen.

	Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$	Gef.
N	5,78	5,59

Das *Jodmethylat*, $C_6H_5.C_{10}H_8O_2N.CH_3J$, bildet feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 241°.

8) Norhydrastinin,



Bei der Behandlung des oben beschriebenen Formylhomopiperonylamins[2]) mit Kondensationsmitteln entsteht in vorwiegender Menge ein Aminomalonyldiamidderivat, daneben auch Ringbase, und zwar hier in besserer Ausbeute als im Falle des nichtsubstituierten Formylphenäthylamins. Es scheint die Dioxymethylengruppe das in der para-Stellung befindliche Wasserstoffatom labiler gemacht zu haben und damit seinen Austritt als Wasser mit dem Sauerstoff der Formylgruppe zu erleichtern.

Das phosphorsaure Salz des Aminomalonylderivates ist sehr schwer löslich in Wasser, wodurch die Trennung von dem leicht löslichen der Ringbase in der Hauptsache einfach vonstatten geht. Allerdings hält das unlösliche Phosphat noch etwas Ringbase zurück. Aus der Formylverbindung zurückgebildetes Homopiperonylamin wird entweder durch fraktionierte Destillation

[1]) Siehe auch D. R. P. 235538.

[2]) Siehe oben: „Zur Darstellung von Säureamiden und Acylierung der Aminogruppe".

Digitized by Google

entfernt oder unter Zuhilfenahme von Natriumnitrit wegdiazotiert.

Die freie Base bildet farblose derbe Nadeln vom Schmelzp. 90—91°. In Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton ist sie in der Kälte leicht löslich; Ligroin und Petroläther lösen sie schwerer und eignen sich zum Umkrystallisieren. Unter vermindertem Druck läßt sie sich unzersetzt destillieren. Zur Analyse nahmen wir ein aus Ligroin krystallisiertes, im Vakuum über Kautschukstückchen getrocknetes Präparat.

0,1519 g gaben 0,3816 CO_2 und 0,0730 H_2O.
0,1576 g „ 10,7 ccm Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9O_2N$ (175,10)	Gef.
C	68,53	68,51
H	5,19	5,38
N	8,00	7,82

Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Base in der Kälte gelb. Beim Anwärmen geht die Farbe allmählich ins Weinrote und bei stärkerem Erhitzen in mißfarbiges Dunkelrot mit einem Stich ins Violette über.

Verdünnte Säuren nehmen die Base mit Leichtigkeit zu gelben, sehr bitter schmeckenden, blau fluorescierenden Lösungen auf.

Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_9O_2N.HCl$, ist ein gelbes krystallinisches, in Wasser äußerst leicht lösliches Salz vom Schmelzp. 192°.

Pikrat des Norhydrastinins, $C_{10}H_9O_2N.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Das durch Fällen der benzolischen Lösung der Base mit benzolischer Pikrinsäurelösung entstehende Pikrat ist bereits sehr rein. Zur Analyse wurde das durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhaltene Pikrat vom Schmelzp. 237—238° verwandt.

0,1288 g gaben 0,2260 CO_2 und 0,0351 H_2O.
0,1304 g „ 16,10 ccm Stickgas bei 14° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_4O_9$ (404,1)	Gef.
C	47,51	47,86
H	2,99	3,05
N	13,87	14,18

Digitized by Google

Das Pikrat ist bedeutend leichter in Alkohol löslich als die Pikrate der beiden anderen, oben beschriebenen Basen; in Benzol, Äther und Chloroform ist es unlöslich.

Chloroplatinat des Norhydrastinins, $(C_{10}H_9O_2N)_2PtCl_6H_2$.

Aus der salzsauren Lösung der Base fiel mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Platinat aus, welches aus 16prozentiger Salzsäure in schönen, langen, dünnen Nadeln erhalten werden kann. Das Salz wird bei 180° dunkel, schwärzt sich bei weiterem Erhitzen und zersetzt sich bei etwa 240° unter Schmelzen und Gasentwicklung.

0,1832 g, bei 100° im Vakuum getrocknet, gaben 0,0474 Pt.

	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_4PtCl_6$	Gef.
Pt	25,66	25,84

9) 1-Methyl-norhydrastinin, $C_{11}H_{11}O_2N$.

Wie das D.R.-P. Nr. 235358 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. angibt, kondensiert sich das oben beschriebene Acetylhomopiperonylamin zum Methylnorhydrastinin, dessen *Pikrat*, $C_{11}H_{11}O_2N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, bei 232° schmilzt; das *Jodmethylat* des Methylnorhydrastinins, $C_{11}H_{11}O_2N.CH_3J$, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 257°; das *Chlormethylat*, $C_{11}H_{11}O_2N.CH_3Cl$, vermittelst Chlorsilber aus jenem gewonnen, bildet, aus Aceton krystallisiert, gelblichweiße, federförmige Nadeln, die bei etwa 232° unscharf schmelzen; das *Chlorbenzylat*, $C_{11}H_{11}O_2N.C_7H_7Cl$, direkt aus den Komponenten gewonnen, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 246°.

III. Bildung eines substituierten Aminomalonyldiamids aus Formyl-homopiperonylamin.

Wie erwähnt, bilden sich bei der Kondensation des Formylhomopiperonylamins hauptsächlich beträchtliche Mengen eines gelben, in verdünnten Säuren schwer löslichen Harzes. Nach den Resultaten von Decker und

Digitized by Google

Becker[1]) war anzunehmen, daß dieses Harz auch in diesem Falle ein Malonsäurederivat enthalten müsse.

Das mit verdünnten Säuren extrahierte Harz stellt eine dunkelbraune zähflüssige Masse dar, welche sich in konz. Salzsäure und in 95prozentigem Alkohol in der Wärme löst und beim Erkalten ölig wieder ausfällt. Wir versuchten, wie es sich im Falle des β-Phenäthylformamids als vorteilhaft erwiesen hatte, das Malonylderivat aus der alkoholischen Lösung des Harzes als Pikrat auszufällen. Dabei entsteht jedoch ein schmieriges, schmutzig gelbes, weit unter 100° schmelzendes Gemenge von Pikraten, aus denen trotz aller Bemühungen kein einheitliches Produkt zu isolieren war. Das Gemisch der Pikrate löste sich in verdünnter Salzsäure in der Wärme und fiel beim Erkalten unverändert wieder aus.

Beim Einengen der alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Lösung des Harzes schied sich ein halbfestes Gemenge von Chlorhydraten und Phosphaten ab; da auch hieraus kein reines Produkt zu gewinnen war, hatten wir bereits weitere Versuche aufgegeben, als wir bemerkten, daß eine größere Probe des harzigen Rohproduktes nach mehrmonatlichem Stehen zu krystallisieren begann. Bei Behandlung mit mäßig warmem 95prozentigen Alkohol gingen nur die harzigen Bestandteile in Lösung, so daß die dunkelgelben Krystalle (aus 70 g Rohprodukt etwa 3 g) isoliert werden konnten. Sie lösten sich leicht in siedendem 95prozentigen Alkohol und erwiesen sich zur Hauptmenge als *Homopiperonylamin-phosphat*, zum kleineren Teile als *phosphorsaures Norhydrastinin*. Die den Phosphaten entsprechenden Basen konnten über die Pikrate getrennt und identifiziert werden; Alkohol löst nämlich das Pikrat des Homopiperonylamins vom Schmelzp. 174—176° leicht, das der Ringbase vom Schmelzp. 237—238° schwer.

Das alkoholische Filtrat, das noch den größten Teil

[1]) Diese Annalen 382, 369 (1911).

Digitized by Google

des Harzes gelöst enthielt, begann seinerseits nach mehrtägigem Stehen reichlich hellgelbe Krystalle eines dritten Phosphates abzuscheiden, das sich schon durch seine viel geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol von den abfiltrierten unterschied. In Alkohol gelöst, gibt dieses Phosphat ein krystallinisches, nahezu reines Pikrat, welches sich als das des gesuchten Malonsäurederivates erwies.

Homopiperonylamino-malonyl-di-homopiperonyldiamid,

$CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CH_2.NH.CH:(CO.NH.CH_2.CH_2.C_6H_3:O_2:CH_2)_2$.

Die Base wird aus dem Pikrat mit 5 prozentigem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur freigemacht, mit thiophenfreiem Benzol ausgeschüttelt, mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet und das Benzol verdampft. Die Base bleibt als hellgelbes krystallinisch erstarrendes Öl zurück. Sie ist leicht löslich in Benzol und Ligroin, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus 90 prozentigem Alkohol krystallisiert sie in glänzenden, weißen Nädelchen, welche bei 124—126° unter Gasentwicklung schmelzen. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Kaliumhydroxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1271 g gaben 0,2980 CO_2 und 0,0658 H_2O.
0,1207 g „ 8,1 ccm Stickgas bei 17° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{30}H_{31}N_3O_8$	Gef.
C	64,14	63,94
H	5,56	5,79
N	7,49	7,69

Pikrat. Wie erwähnt, fällt das Pikrat aus der alkoholischen Lösung des Phosphates nach Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung als gelber, feinkrystallinischer Niederschlag aus. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Essigester. Aus einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Essigester krystallisiert es in glänzenden, gelben Tafeln, welche bei 210—211° unter Gasentwicklung schmelzen. Zur Ana-

Digitized by Google

lyse wurde es im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1312 g gaben 12,2 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{36}H_{34}N_6O_{15}$	Gef.
N	10,64	10,55

Chlorhydrat. Wird die alkoholische Lösung des Phosphates bis zur beginnenden Abscheidung von Krystallen eingedampft, so scheiden sich beim Erkalten reichliche Mengen des in konz. Salzsäure schwer löslichen Chlorhydrates ab. Dieses wird abgesaugt und bildet nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser feine weiße Nädelchen vom Schmelzp. 182—183°. Das Salz löst sich leicht in absolutem Alkohol, schwer in Wasser; in Äther ist es unlöslich. Zur Analyse wurde es über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1227 g gaben 0,2698 CO_2 und 0,0624 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{32}N_8O_8Cl$	Gef.
C	60,23	59,97
H	5,40	5,68

Ein Versuch, dieses Malonylderivat in gleicher Weise wie das Phenäthylaminomalonyldiphenäthylamid mittels Salzsäure zu hydrolysieren, hatte keinen Erfolg, da unter diesen Bedingungen die Dioxymethylengruppen angegriffen werden. Es unterliegt aber nach den Analysenresultaten und der Analogie in den Eigenschaften der Base und ihrer Salze mit denen der vom einfachen Phenäthylamin sich ableitenden Muttersubstanz keinem Zweifel, daß auch hier die merkwürdige, beim Behandeln des einfachen Formylphenäthylamins mit kondensierenden Mitteln eintretende Reaktion neben dem Ringschluß nach dem in der Einleitung gegebenen Schema verläuft.

Wir beabsichtigen diese eigentümliche trimolekulare Reaktion bei anderen Formylaminen speziell in der Fettreihe zu studieren unter Anwendung basischer Kondensationsmittel, speziell Natriumalkoholat.

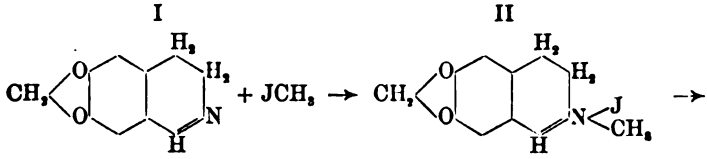
Digitized by Google

III. Synthesen des Hydrastinins und seiner N-Homologen;

von *Herman Decker.*

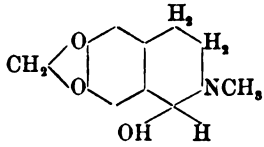
Darstellung des Hydrastinins über Norhydrastinin.

Die Darstellung des Norhydrastinins[1]) ermöglicht eine bequeme Synthese des Hydrastinins, indem durch Addition von Jodmethyl jenes tertiäre cyclische Amin (I) in die quaternären Salze (II) des Hydrastinins (III) übergeht:



Norhydrastinin Hydrastininjodid

III



Hydrastinin

Das Hydrastinin, welches als Hydrastininum hydrochloricum der Pharmakopöen zur Verwendung kommt, ist gegenwärtig wohl unser bestes Mittel gegen Blutungen innerer Organe. Seines sehr hohen Preises wegen hat es bis jetzt nicht die Verbreitung finden können, die ihm seinen Eigenschaften nach gebührt. Es wurde bis jetzt aus dem *Hydrastin*, einem in der Wurzel der in Kanada wachsenden Sumpfpflanze Hydrastis canadensis vorkommenden Alkaloid gewonnen nach einem von Freund und Will[2]) stammenden Verfahren. Das Hydrastin ist der wirksame Bestandteil des gebräuchlichen Hydrastis-

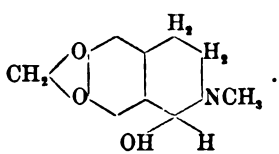
[1]) Siehe vorhergehende Abhandlung.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2800 (1887).

Digitized by Google

extraktes. Über seine Wirkung im Vergleiche mit derjenigen des Hydrastinins fassen Winterstein und Trier[1]) das Bekannte wie folgt zusammen: „Für die praktische Verwendung ist das Hydrastin wenig geeignet seiner lähmenden und strychninartig tetanisierenden Eigenschaften wegen. Dagegen ist das Hydrastinin ein geschätztes Präparat, da es nicht Tetanus erzeugt, auch kein Herzgift ist, dabei aber gefäßverengend und dadurch blutstillend wirkt, weshalb es besonders bei Uterusblutungen Anwendung findet. Es steht in dieser Beziehung den Mutterkornpräparaten am nächsten."

Hydrastinin.



Das freie Hydrastinin fällt aus der Lösung seines methylschwefelsauren Salzes, wenn man dieselbe in 15 prozentige, durch Eisstücke auf 0° gehaltene Natronlauge eingießt, vollständig aus und zwar gewöhnlich zuerst flüssig, wenn aber vorher geimpft worden ist, als weißer Krystallbrei, der, auf Tontellern getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert, bei 116° schmilzt und mit dem aus der Hydrastis canadensis stammenden Hydrastinin in jeder Beziehung identisch ist. (Mischprobe.)

0,1712 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.
0,1808 g „ 0,4230 CO_2 und 0,1034 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$ (207,1)	Gef.
C	63,74	63,81
H	6,31	6,40
N	6,78	6,78

Die übrigen Angaben von Freund und Will und auch Fritsch, der die Base aus synthetischem Hydrohydrastinin gewann, kann ich nur bestätigen.

[1]) Die Alkaloide. Berlin 1910.

Digitized by Google

Pikrat des Hydrastinins,

$C_{10}H_9O_2N(CH_3).C_6H_2(NO_2)_3O$.

Dieses Salz besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und ist infolge der charakteristischen federförmigen Aggregate, in denen es sich ausscheidet, zur Identifizierung besonders geeignet. Schmelzp. 173° (ohne Zersetzung). Aus benzolischen Lösungen des Hydrastinins und aus den alkoholischen seiner Salze fällt Pikrinsäure das Alkaloid fast vollständig in Form des Pikrates aus. Die vier auf verschiedenen Wegen (das käufliche, durch Oxydation von Hydrastin, und die drei synthetischen, über Homopiperonoyl-, Formyl- und Formylmethyl-homopiperonylamin) dargestellten Präparate zeigten keine Erniedrigung des Schmelzpunktes bei den Mischproben.

0,1315 g gaben 0,2370 CO_2 und 0,0420 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}N_4O_9$	Gef.
C	48,78	49,15
H	3,37	3,57

Kalter, auch wasserhaltiger Alkohol löst das Salz schwer, warmer leicht; Benzol löst es nicht. Lösungen von Ammoniak und kohlensauren Alkalien bleiben ohne Einwirkung.

Dimethylsulfat des Norhydrastinins,

$C_{10}H_9O_2N(CH_3).OSO_3CH_3$.

(Methylschwefelsaures Hydrastinin).

Gießt man in eine auf 100° erwärmte Toluollösung von Norhydrastinin eine ebensolche Lösung von Dimethylsulfat (die keine freie Säure enthalten darf), so findet Wärmeentwicklung statt, das Toluol kommt ins Sieden und es entsteht eine Trübung von sich in flüssiger Form abscheidendem quaternären Salz, das sich nach wenigen Minuten am Boden absetzt und krystallinisch erstarrt. Es ist äußerst hygroskopisch und kann unter Vorsichtsmaßregeln aus Aceton und Äther als ganz hellgelbes

Digitized by Google

krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 117—119° erhalten werden.

Seine stark fluorescierende, neutral reagierende, durch Ammoniak und kohlensaure Alkalien nicht fällbare Lösung dient zur Bereitung der Base und der übrigen Salze.

Hydrastininjodid, $C_{10}H_9O_2N(CH_3)J$.

(Jodmethylat des Norhydrastinins).

Kann sowohl durch Fällen der Methylsulfatlösung mit Jodkalium, als auch durch direkte Vereinigung der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen werden. Es bildet in kaltem Wasser schwer lösliche gelbe Tafeln von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen, die bei 234° schmelzen. Seine Farbe ist viel tiefer als die des entsprechenden Chlorides; in genügend verdünnten wäßrigen Lösungen geht die Farbe des Jodids genau bis auf den Betrag der äquimolekularen Chloridlösung zurück.

0,2017 g gaben 7,7 ccm Stickgas bei 18° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_2J$	Gef.
N	4,43	4,40

Das *überchlorsaure Hydrastinin* bildet große gelbe, verhältnismäßig schwer lösliche Spieße.

Salzsaures Hydrastinin, $C_{10}H_9O_2N(CH_3)Cl$.

Dieses in Wasser leicht lösliche Salz ist aus der Base dargestellt worden und der Vergleich mit dem käuflichen Präparat ergab völlige Identität. Es kommt dem Salz auch im reinsten Zustande eine goldgelbe Farbe zu, die *allen Salzen* des Hydrastinins eigentümlich ist und in der wäßrigen und alkoholischen Lösung ungeschwächt auftritt. Außerdem zeigen alle diese Lösungen stets eine charakteristische blauviolette Fluorescenz.

0,1689 g, lufttrocken, verloren im Vakuum 0,0166 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_2Cl + H_2O$	Gef.
H_2O	7,4	6,9

0,1900 g gaben 9,3 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.
0,1972 g „ 0,1186 AgCl.
0,1563 g „ 0,3350 CO_2 und 0,0790 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_2Cl$	Gef.
C	58,52	58,45
H	5,36	5,63
N	6,21	6,10
Cl	15,72	15,98

Homologe Hydrastinine.

Wie aus dem tertiären Norhydrastinin durch Methylieren die quaternären Hydrastininsalze entstehen, so erhält man durch Addition von Jodäthyl und Chlorbenzyl die homologen oder phenylierten Hydrastininsalze, aus welchen natürlich auch die freien Carbinole gewonnen werden können.

Jodäthylat des Norhydrastinins, $C_{10}H_9O_2N(C_2H_5)J$.

Molekulare Mengen Norhydrastinin und Jodäthyl werden in Alkohol gelöst, worauf nach kurzer Zeit das Jodäthylat in gelben Blättchen vom Schmelzp. 222° auskrystallisiert.

Das Diäthylsulfat des Norhydrastinins,

$C_{10}H_9O_2N(C_2H_5)OSO_2(C_2H_5)$,

entsteht etwas langsamer als das Dimethylsulfat beim Zusammenbringen der Komponenten in einer Lösung von siedendem Benzol.

Pikrat des N-Äthyl-norhydrastinins,

$C_{10}H_9O_2N(C_2H_5).OC_6H_2(NO_2)_3$.

Sowohl aus dem Jodäthylat, als auch aus dem Diäthylsulfat des Norhydrastinins fällt dieses Pikrat in alkoholischer Lösung aus. Es schmilzt bei 175° und unterscheidet sich auch in seinen Lösungsverhältnissen wenig vom Hydrastininpikrat.

0,1457 g gaben 0,2672 CO_2 und 0,0500 H_2O.
0,1502 g „ 16 ccm Stickgas bei 13° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O_9$	Gef.
C	50,00	50,01
H	3,73	3,84
N	12,97	12,76

Digitized by Google

Chlorbenzylat des Norhydrastinins,

$C_{10}H_9O_2N(C_7H_7)Cl$.

Eine alkoholische Lösung molekularer Mengen von Benzylchlorid und Norhydrastinin wird bei 50° im Wasserbade eingedunstet und der Rückstand mit Aceton ausgekocht; es hinterbleibt das quaternäre Salz als hellgelbes, schwach zerfließliches Pulver vom Schmelzp. 215°.

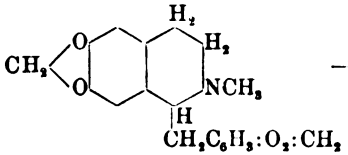
Synthese des Hydrastinins über 1-Piperonylnorhydrastinin.

Mit W. Kropp habe ich früher gezeigt, daß sich vermittelst des Kondensationsproduktes von Piperonal mit Hippursäure die Piperonylbrenztraubensäure darstellen läßt, welche durch Einwirkung von Ammoniak in ein Homopiperonoyl-piperonylalanin übergeht:

$CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CH(COOH).NH.CO.CH_2.C_6H_3:O_2:CH_2$.

Das durch Erhitzen desselben über seinen Schmelzpunkt hinaus entstehende, um ein Mol. Kohlensäure ärmere Homopiperonoyl-homopiperonylamin gibt, wie erwähnt[1]), Piperonylnorhydrastinin. Durch Methylierung am Stickstoff und Reduktion gelangt man zu einem Tetrahydroisochinolinderivat (I), welches durch Oxydation unter Abspaltung von Piperonal (III) Hydrastinin (II) liefert. Das Piperonal kann wiederum für eine neue Portion benutzt werden.

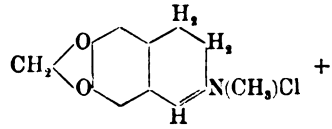
I



$CH_2C_6H_3:O_2:CH_2$

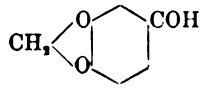
Piperonylhydrohydrastinin

II



Salzs. Hydrastinin

III



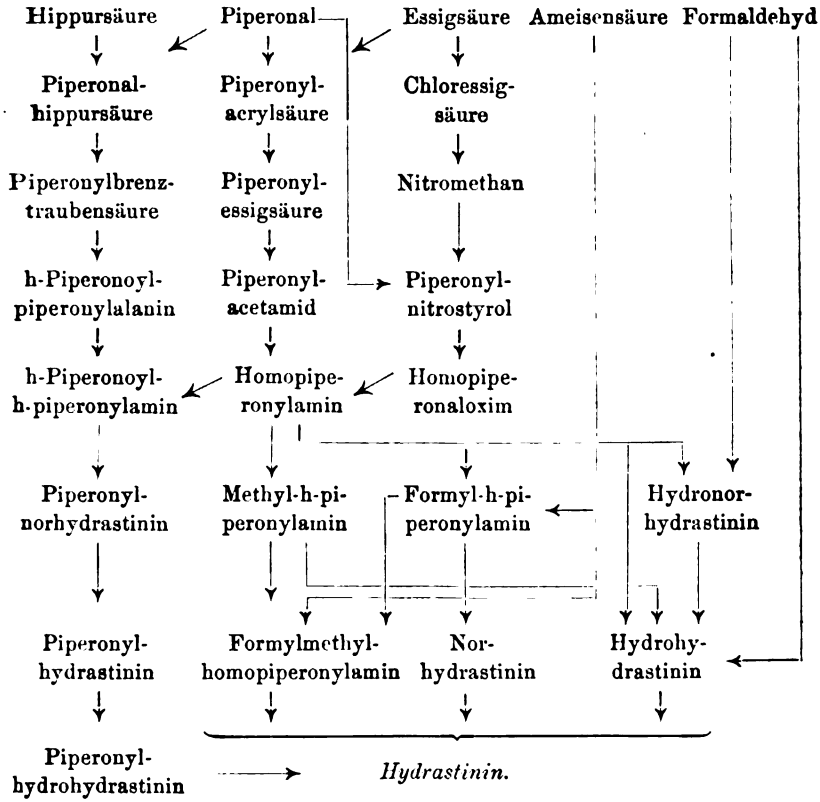
Piperonal

[1]) Siehe vorhergehende Abhandlung.

Digitized by Google

Auf diesem Wege gelangte ich zuerst zum Hydrastinin, das über sein charakteristisches, soeben beschriebenes Pikrat identifiziert worden ist.

In den folgenden Abhandlungen sind dann noch zwei weitere Synthesen des Hydrastinins beschrieben, die ich in Gemeinschaft mit P. Becker ausgeführt habe. Die erste führt die Methylierung des Homopiperonylamins vor der Formylierung aus, die Kondensation führt dann unter Umgehung des Norhydrastinins direkt zum Hydrastinin. Die zweite führt unter Verwendung von Formaldehyd zum Hydrohydrastinin, das, wie bekannt, leicht in Hydrastinin verwandelt werden kann.



Digitized by Google

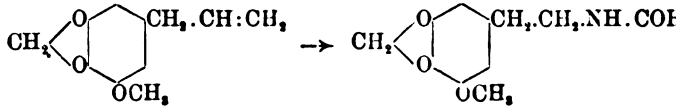
Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., welche die technische Verwertung der Synthesen übernommen haben, für die wiederholte Überlassung von Präparaten auch hier meinen Dank auszusprechen.

Vorhergehendes Schema S. 327 enthält vorgreifend die verschiedenen Wege, die zum Hydrastinin führten, zusammengestellt.

IV. Eine Synthese des Kotarnins und eine dritte Synthese des Hydrastinins;

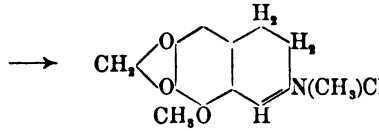
von *Herman Decker* und *Paul Becker*.

Wie aus dem Safrol Hydrastinin gewonnen wird, so liefert das Myristicin, ein Bestandteil des Dill-, Petersilien- und Muskatnußöls, das Kotarnin, das wir über das Formylmyristicylamin synthetisch dargestellt haben[1]):



Myristicin

Formylhomomyristicylamin



Salzs. Kotarnin

Das Kotarnin ist vor etwa 70 Jahren von Wöhler[2]) aus dem Narkotin durch Oxydation erhalten worden. Erst später ist aber seine Bedeutung als Hämostatikum

[1]) D. R. P. 245095 vom 30. Juni 1910.

[2]) Diese Annalen **50**, 15 (1844).

Digitized by Google

erkannt worden. Es kommt in Form seiner Salze als Styptol und Stypticin in den Handel und hat sich hauptsächlich infolge seines niedrigen Preises ein Anwendungsgebiet erobert, obgleich es in seiner Wirksamkeit dem wertvolleren Hydrastinin nachsteht.

Während wir mit vorliegenden Arbeiten beschäftigt waren, ist eine Synthese dieser Verbindung auf dem Umwege über die Oxydation des entsprechenden substituierten 1-Benzyl-N-methyltetrahydroisochinolins von Salway[1]) ausgeführt worden.

Synthese des Kotarnins.

Das Myristicylamin wurde aus dem Oxim des Homomyristicylaldehyds gewonnen. Sein Pikrat bildet gelbe Nädelchen, die leicht in Alkohol, sehr schwer in Benzol gelöst werden können und bei 193—194° schmelzen.

Formyl-h-myristicylamin,

$CH_2:O_2:C_6H_2(OCH_3).CH_2.CH_2.NH.COH.$

Man fügt zu einer Lösung des h-Myristicylamins in Benzol die berechnete Menge wasserfreier Ameisensäure, dann scheidet sich sofort das in Benzol unlösliche Formiat krystallinisch ab. Im Ölbade erhitzt, beginnt bei etwa 120° Wasserabspaltung; um diese völlig zu Ende zu führen, muß 3 Stunden auf 160—170° erhitzt werden. Die beim Erkalten völlig krystallinisch erstarrende Formylverbindung löst sich leicht in Benzol und krystallisiert nach Zusatz von Ligroin in feinen weißen Nädelchen wieder aus, die bei 105—106° (korr.) schmelzen. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

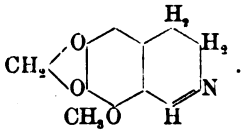
0,1385 g gaben 0,3016 CO_2 und 0,0716 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_4$	Gef.
C	59,16	59,39
H	5,87	5,78

[1]) Journ. chem. Soc. **97**, 1208—19 (1911). S. a. Proceedings.

Digitized by Google

Norkotarnin



Man löst 1 g Formylverbindung in 40 ccm trockenem Toluol, fügt eine Lösung von 1 Mol. Phosphoroxychlorid in 20 ccm Toluol zu und erhitzt unter öfterem Durchschütteln 30 Minuten zum Sieden. Unter geringer Salzsäureentwicklung scheidet sich eine harzige Masse ab, die sich in heißem Wasser nahezu vollständig löst. Die Kondensation geht verhältnismäßig glatt vor sich. Man macht mit Natronlauge alkalisch, schüttelt das abgeschiedene dunkle Öl mit Benzol aus und trocknet es über Kaliumhydroxyd. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt das Norkotarnin als krystallinisch erstarrendes Öl zurück, welches sich aus heißer konzentrierter ligroinischer Lösung beim Erkalten in hellgelben Flocken ausscheidet.

Das *Pikrat des Norkotarnins*, $C_{11}H_{11}NO_3.C_6H_3N_3O_7$, ist im siedenden Alkohol sehr schwer löslich und krystallisiert beim Erkalten in hellgelben Nädelchen, die bei 182—184° schmelzen.

Kotarninjodid, $C_{11}H_{11}O_3N(CH_3).J$.

Man löst das Norkotarnin in Benzol und gibt die berechnete Menge Jodmethyl zu. Bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich nach einigen Stunden reichliche Mengen des krystallinischen gelben Jodmethylates ab. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in derben, glänzenden, in Aceton, Alkohol und Wasser wenig löslichen goldgelben Prismen, die bei 184—186° unter Gasentwickelung schmelzen. Etwa 10° tiefer färbt sich das Salz violett.

0,1326 g gaben 0,2031 CO_2 und 0,0506 H_2O.
0,1777 g „ 0,1199 AgJ.
0,1432 g „ 4,7 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.

Digitized by Google

Ber. für $C_{12}H_{14}O_3NJ$ (347,07)		Gef.
C	41,49	41,76
H	4,06	4,27
N	4,03	3,76
J	36,57	36,47

Methylierung des Norkotarnins mittels Dimethylsulfat.

Molekulare Menge werden in benzolischer Lösung einige Minuten zum Sieden gebracht, wobei sich sofort ein weißer Krystallbrei des quaternären Salzes abscheidet, den man in Alkohol löst und in der Wärme mit alkoholischer Pikrinsäure fällt. Beim Erkalten krystallisiert in dunkelgelben Prismen das

Pikrat des Kotarnins $C_{11}H_{11}O_3N(CH_3).C_6H_2N_3O_7$.

Das Salz[1]) schmilzt bei 129—130°, erstarrt beim Erkalten und schmilzt dann scharf bei 143°. Das Pikrat ist nach Krystallform, Schmelzpunkten und Mischprobe mit einem aus reinem, durch Oxydation von Narkotin gewonnenen, Kotarnin hergestellten Vergleichspräparate völlig identisch. Die Mischprobe wurde mit aller Sorgfalt ausgeführt und zeigte dieselben charakteristischen Schmelzerscheinungen. Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1453 g gaben 0,2588 CO_2 und 0,0473 H_2O.
0,1611 g „ 17,7 ccm Stickgas bei 24° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O_{10}$		Gef.
C	48,57	48,19
H	3,64	3,59
N	12,63	12,52

Kotarnin, aus Narkotin bereitet[2]), wurde in das salzsaure Salz übergeführt und dessen wäßrige Lösung mit Jodkalium in das Jodid. Auch dieses Präparat zeigte sich im Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften mit dem nach unserer Methode dargestellten identisch. Die

[1]) Siehe auch Salway a. a. O.
[2]) Roser, diese Annalen **249**, 157 (1888).

Digitized by Google

Mischprobe zeigte neben den Präparaten verschiedener Herkunft keine Abweichung beim Erhitzen und Schmelzen.

Das Ausgangsmaterial für diese Synthese des Kotarnins verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden. Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch hier unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Synthese des Hydrastinins aus Formylmethyl-h-piperonylamin.

Verwendet man an Stelle von Homopiperonylamin sein sekundäres N-Methylderivat, so gelangt man in einer der Norhydrastininsynthese äußerlich durchaus analog verlaufenden Reaktion direkt zu den Salzen des Hydrastinins. So einfach der uns dabei leitende Gedanke erscheint, das am Stickstoff um ein Methyl reichere Ausgangsmaterial müsse auch die am Stickstoff methylierte Ringbase liefern, so stößt die analoge Darstellung der beiden Reaktionen in Strukturformeln auf Schwierigkeit, denn während beim primären Amin das Wasserstoffatom der Imidgruppe als Wasser austreten kann, ist es im sekundären Amin durch Methyl ersetzt, das sich im Hydrastinin wiederfindet. Die Ausführbarkeit einer derartigen Hydrastininsynthese ist sogar von Fachgenossen ernstlich bezweifelt worden. A priori konnte man ja auch die Bildung von *Norhydrastinin* unter Austritt von Methylalkohol aus dem Formylmethylhomopiperonylamin für wahrscheinlich halten.

Nachdem aber der Versuch gezeigt hatte, daß die Synthese des Hydrastinins in diesem Falle zum mindesten ebenso glatt verläuft, wie mit dem nicht methylierten Amin, handelte es sich nur darum, eine glatte Darstellungsweise für das Monomethylhomopiperonylamin zu finden. Die gewöhnlichen Alkylierungsmethoden geben ein Gemisch der verschiedenen Methylierungsstufen; die Abspaltung von Kohlensäure aus dem oben[1]) be-

[1]) Siehe vorhergehende Abhandlung.

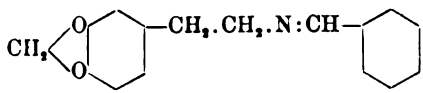
Digitized by Google

schriebenen Homopiperonylaminglycin ist wegen der schlechten Ausbeute an letzterem nicht empfehlenswert. Eine frühere Beobachtung des einen von uns half uns dieses Problem in folgender Weise zu lösen. Das Amin wurde zuerst durch Kondensation mit einem Aldehyd in ein Alkylidenamin verwandelt, an das nun Jodmethyl addiert wurde. Durch Hydrolyse dieses quaternären Additionsproduktes entstand nun glatt Monomethylhomopiperonylamin nach dem Schema

$$RN{:}CHR' \rightarrow \underset{\underset{J}{\diagup\diagdown}\ CH_3}{RN.CHR'} \rightarrow RNHCH_3 + COH.R'.$$

Es hat sich herausgestellt, wie in einer besonderen Abhandlung weiter unten gezeigt wird, daß diese Reaktion von allgemeiner Gültigkeit ist.

Benzal-homopiperonylamin,



Äquimolekulare Mengen Benzaldehyd und Homopiperonylamin reagieren schon beim Zusammenbringen in der Kälte. Auf dem Wasserbade wird die Reaktion bis zur Entfernung des sich bildenden Wassers zu Ende geführt und das nach längerer Zeit krystallinisch erstarrende Kondensationsprodukt aus Alkohol in hellgelben Prismen vom Schmelzp. 36° erhalten. Die gebräuchlichen Lösungsmittel mit Ausnahme des Wassers nehmen es leicht auf.

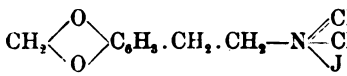
Zur Analyse wurde über Schwefelsäure im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1544 g gaben 0,4281 CO_2 und 0,0833 H_2O.
0,1905 g „ 8,9 ccm Stickgas bei 19° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gef.
C	75,84	75,62
H	5,96	6,03
N	5,54	5,48

Digitized by Google

Jodmethylat des Benzal-homopiperonylamins,



253 Tle. des eben beschriebenen Kondensationsproduktes werden mit 142 Tln. Jodmethyl und so viel Benzol, als zur Lösung nötig ist, unter Abschluß von Luft und Wasser 5 Stunden auf 100° erhitzt. Unter diesen Bedingungen kommt die Reaktion zum Stillstand, nachdem sich etwa 50 Proz. des Additionsproduktes gebildet haben, das sich beim Erkalten als zähflüssiges, bald krystallinisch erstarrendes, in Benzol so gut wie unlösliches Öl abscheidet. Die Addition findet nur bis zu einer gewissen Grenze statt, da durch den umgekehrten Prozeß — Abspaltung von Jodmethyl — ein Gleichgewicht entsteht.

Entfernt man jedoch das gebildete Additionsprodukt und behandelt das Flüssige nochmals in derselben Weise, dann geht der Prozeß in der gewünschten Richtung weiter, bis wiederum Gleichgewicht eintritt usw., so daß bei mehrfacher Wiederholung eine gute Ausbeute zu erzielen ist.

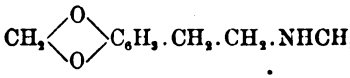
Arbeitet man ohne Lösungsmittel, sonst aber unter den gleichen Bedingungen, so beträgt die Ausbeute an Methylierungsprodukt nach einmaligem Erhitzen auf 100° und nachdem das Ausgangsmaterial durch sorgfältiges Extrahieren mit Benzol entfernt worden ist, bereits 88 Proz. der berechneten Menge.

Die Feuchtigkeit der Luft zersetzt die Krystalle des quaternären Jodides bald an der Oberfläche; auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, zeigten sie deutlich saure Reaktion. Durch Überleiten von Wasserdampf oder durch Kochen der Lösung in 95prozentigem Alkohol wird die Benzalverbindung in Benzaldehyd und *jodwasserstoffsaures Monomethylhomopiperonylamin* gespalten, das man nun zweckmäßig durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther in krystallinischer, bereits ziemlich reiner

Digitized by Google

Form in einer Ausbeute von etwa 85 Proz. der berechneten Menge isoliert. Es bildet hellgelbe, glänzende Blättchen, die bei 128—130° schmelzen. Wasser und Alkohol lösen es sehr leicht, Essigester sehr schwer. Aus einer kochenden Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Essigester krystallisiert es in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmelzp. 135—136° (korr.).

N-Monomethylhomopiperonylamin[1]),

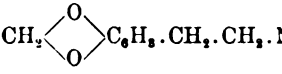


Die freie Base wird aus der wäßrigen Lösung des Jodhydrates mit Natronlauge freigemacht, mit Benzol ausgeschüttelt und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Sie bleibt nach Abdampfen des Lösungsmittels als hellgelbes Öl zurück, das bei 24 mm Druck und 156—158° (Normalth. i. D.) in der Hauptmenge als wasserhelles Öl übergeht. An der Luft zieht dieses Kohlensäure an unter Bildung eines weißen, feinkrystallinischen Carbonates vom Schmelzp. 72—75°.

0,1668 g gaben 0,4080 CO_2 und 0,1061 H_2O.
0,1488 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gef.
C	66,98	66,72
H	7,31	7,11
N	7,84	7,95

21,5 g des rohen Jodhydrates vom Schmelzp. 128 bis 130° ergaben 9,2 g der destillierten Base, entsprechend 75 Proz. der berechneten Menge.

Chlorhydrat, 

Wir stellten das Salz durch Schütteln des Jodhydrates mit frisch gefälltem Chlorsilber dar. Es ist

[1]) Einen Beweis für die Konstitution dieser Verbindung bildet unter anderen die weiter unten beschriebene, mit derselben durchgeführte Synthese des Hydrastinins.

Digitized by Google

sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Aus Alkohol und Äther krystallisiert es in glänzenden, weißen Blättchen, welche bei 183—185° schmelzen. Zur Halogenbestimmung wurde das Salz über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,0990 g gaben 0,0660 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{14}NO_2Cl$	Gef.
Cl	16,44	16,47

Pikrat, $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH_2.CH_2.NHCH_3.(C_6H_2OH[NO_2]_3)$.

In alkoholischer Lösung gibt das Chlorhydrat mit alkoholischer Pikrinsäure keine Fällung, die jedoch sofort eintritt, wenn man die Base mit Pikrinsäure in Benzollösung zusammenbringt. Das Pikrat, feine gelbe Blättchen, die einen Stich ins rötliche zeigen, löst sich äußerst leicht in Alkohol, schwer in Benzol und schmilzt bei 166—167° (korr.). Zur Analyse wurde eine aus Benzol umkrystallisierte Probe im Vakuum über Paraffin getrocknet.

0,1509 g gaben 17,6 ccm Stickgas bei 13° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_9$	Gef.
N	13,75	13,77

Formyl-methyl-homopiperonylamin,

$CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CH_2.N(CH_3).CHO$.

Man führt das Methylhomopiperonylamin mittels der berechneten Menge wasserfreier Ameisensäure in das Formiat über, erhitzt dieses 7 Stunden auf 150—160°, bis kein Wasser mehr entweicht und entfernt die letzten Spuren Feuchtigkeit im Vakuum.

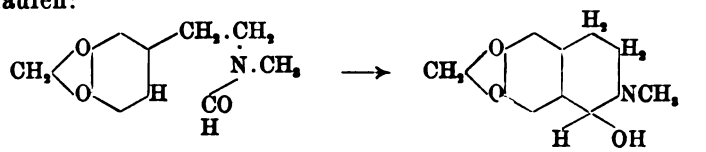
Kondensation des Formyl-N-methyl-homopiperonylamins zu Hydrastinin.

1 Tl. der Formylverbindung wird in siedendem Toluol gelöst und mit 5 Tln. Phosphorpentoxyd 15 Minuten zum Sieden gebracht. Man gießt das Toluol ab, zersetzt den

Digitized by Google

Rückstand unter Kühlung mit Wasser, filtriert von geringen Mengen unlöslicher Bestandteile ab, neutralisiert die saure Lösung mit Natriumbicarbonat, schüttelt mit Benzol aus (das der Lösung so gut wie nichts entzieht), trennt die wäßrige Lösung ab und macht nun mit Natronlauge stark alkalisch. Das abgeschiedene Hydrastinin wird mit Benzol ausgeschüttelt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Zur Identifikation des so gewonnenen Produktes diente das charakteristische Pikrat, das aus siedendem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in glänzenden, gelbroten Blättchen vom Schmelzp. 172—173° krystallisiert. Es stimmt nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem aus reinem Hydrastinin dargestellten Pikrat völlig überein.

Die Synthese ist also nach folgendem Schema verlaufen:



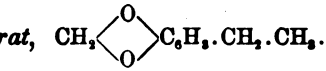
und zwar anscheinend glatter, als die des Norhydrastinins. Es hatten sich auch in geringer Menge Harze gebildet, die das entsprechende methylierte Malonylderivat enthalten könnten.

Monoäthyl-homopiperonylamin,

Man erhitzt 253 Tle. Benzalhomopiperonylamin mit 156 Tln. Jodäthyl ohne Lösungsmittel unter Abschluß von Luft und Wasser 5 Stunden auf 100°. Das Additionsprodukt erscheint als zähflüssige, rote Masse, die in gleicher Weise wie das entsprechende Methylderivat weiter verarbeitet wird. Äther fällt das dabei gebildete Jodhydrat des Monoäthylhomopiperonylamins aus der alkoholischen Lösung als gelbes Krystallpulver, das sich leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Aceton löst

Digitized by Google

und aus Essigester, in dem es schwer löslich ist, in weißen Blättchen vom Schmelzp. 126—128° krystallisiert.

Chlorhydrat, 

Wir stellten dieses Salz durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Jodhydrates mit frisch gefälltem Chlorsilber dar. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Aus alkoholischer Lösung fällt es nach Zusatz von Äther in feinen, weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 183—185° aus. Zur Analyse wurde der Körper über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

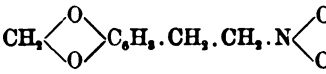
0,1373 g gaben 0,0856 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{16}NO_2Cl$	Gef.
Cl	15,44	15,42

Das entsprechende *Pikrat* ist in Benzol sehr schwer löslich, absoluter Alkohol löst es in der Wärme leicht und beim Erkalten krystallisieren orangerote Blättchen vom Schmelzp. 135—136° wieder aus.

Die Synthese des N-Äthylnorhydrastinins verläuft in ganz analoger Weise wie die des Hydrastinins.

Formyl-äthyl-homopiperonylamin,



Das auf die im vorhergehenden beschriebene Weise gewonnene Äthylhomopiperonylamin wird mittels der berechneten Menge wasserfreier Ameisensäure in das Formiat übergeführt und dieses im Ölbade auf 170 bis 180° erhitzt. Nach etwa 4 Stunden ist die Abspaltung des Reaktionswassers beendet und man entfernt die letzten Spuren von Feuchtigkeit im Vakuum.

Kondensation des Formyläthylhomopiperonylamins.

1 Tl. der Formylverbindung wird in siedendem Benzol gelöst und mit etwa 5 Tln. Phosphoroxychlorid 10 Mi-

Digitized by Google

nuten im Sieden erhalten, wobei sich das Kondensationsprodukt als harzige, rote Masse abscheidet. Man zersetzt mit Eiswasser, trennt vom Benzol, filtriert die saure Lösung von geringen Mengen unlöslicher Bestandteile ab und macht mit 10prozentiger Natronlauge alkalisch. Das als gelbes, krystallinisch erstarrendes Öl abgeschiedene *N-Äthylnorhydrastinin* wird in Benzol aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und mit benzolischer Pikrinsäurelösung gefällt. Das so gewonnene *Pikrat* krystallisiert aus Alkohol, in dem es in der Wärme mäßig löslich ist, in dunkelgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 175°. Es ist nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem auf anderem Wege gewonnenen Pikrat des N-Äthylnorhydrastinins identisch.[1]) Zur Analyse wurde es über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1593 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 14° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_4O_8$	Gef.
N	12,97	12,99

Das entsprechende *Chloroplatinat* bildet feine hellbraune, in Alkohol schwer lösliche Prismen, die bei 195 bis 197° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung schmelzen.

Abnormer Verlauf der Addition von Alkyljodiden an Benzylidenhomopiperonylamin.

Falls man bei der Anlagerung von Halogenalkyl an das Benzalhomopiperonylamin eine gewisse Temperaturgrenze überschreitet oder die Einwirkungsdauer zu lange ausdehnt, finden Nebenreaktionen statt, die darin ihren Ursprung haben, daß sich der Säurerest, in diesem Falle das Jod, nicht mehr mit dem eingeführten Alkyl, sondern mit dem Homopiperonylrest abspaltet. Das so entstandene Homopiperonyljodid wirkt nun wie das Jodmethyl auf das Ausgangsmaterial, d. h. unter Anlagerung, während die andere von dem Zerfall herrührende Hälfte sich mit

[1]) Vgl. vorhergehende Abhandlung, Synthesen des Hydrastinins und seiner N-Homologen.

Digitized by Google

dem Jodmethyl verbinden und ein Derivat des Dimethylamins liefern kann.

Das faßbare Resultat dieser Reaktionen ist nach Zersetzung der Benzalderivate mit Wasserdämpfen symmetrisches *Di-homopiperonylamin* und *Methyl-* bzw. *Dimethylamin.*[1])

Es findet also hier primär ein Vorgang statt, der von Decker und v. Fellenberg[2]) ausführlich besprochen und Heterospasis genannt wurde und zu einer Verschiebung der Alkyle führt, der aber speziell bei den Alkylidenaminen infolge der Hydrolyse symmetrische sekundäre Basen entstehen läßt.

Erhitzt man z. B. molekulare Mengen Benzalhomopiperonylamin und Jodmethyl in benzolischer Lösung unter Abschluß von Luft und Wasser 6 Stunden auf 140°, so scheidet sich beim Erkalten eine zähflüssige, rote Masse ab. Bei der Zersetzung dieses quaternären Salzes, dem die Konstitution $(C_9H_9O_2)_2NJ{:}CH.C_6H_5$ zukommt, mit Wasserdampf zeigt sich bereits der abnorme Verlauf der Reaktion, denn die nach Übertreiben des Benzaldehyds zurückbleibende wäßrige Lösung scheidet beim Erkalten in öliger Form ein in Wasser sehr schwer lösliches Jodid ab, das nach kurzer Zeit völlig krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes liegt bei 219—221°; wie die Analyse ergab, ist der Körper jodwasserstoffsaures Dihomopiperonylamin. Aus 5 g Benzalhomopiperonylamin entstanden 7 g des quaternären Jodides.

Dihomopiperonylamin-jodhydrat,

$$\left(CH_2\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}C_6H_3.CH_2.CH_2\right)_2NH.HJ.$$

Das Salz ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Nach

[1]) Diese Basen lassen sich in den Filtraten, die nach Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasserdämpfen und Ausscheidung des schwer löslichen Dihomopiperonylaminjodides erhalten werden, nachweisen.

[2]) Diese Annalen **364**, 14 (1908).

Digitized by Google

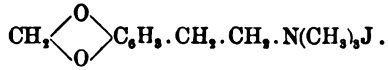
wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser bildet es hellgelbe, glänzende Prismen vom Schmelzp. 234—236°. Zur Halogenbestimmung wurde eine aus Wasser umkrystallisierte Probe im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1134 g gaben 0,0598 AgJ.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4NJ$	Gef.
J	28,74	28,50

Das Dihomopiperonylamin wird aus der wäßrigen Lösung des Jodhydrates durch Natriumcarbonat als krystallinisch erstarrendes Öl freigemacht. Die Base löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, schwerer in Benzol und dessen Homologen. Aus einer Mischung von Chloroform und Benzol krystallisiert der Körper in feinen, weißen Nädelchen, welche bei 72—75° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Base gibt mit Jodwasserstoffsäure das Jodid zurück. Sie bildet ein krystallinisches, sehr leicht lösliches Chlorhydrat und ein Platinat. Das krystallinische Pikrat ist ebenfalls sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol.

Trimethyl-homopiperonyl-ammoniumjodid,



Einen unerwünschten Verlauf nimmt die Reaktion ferner auch dann, wenn man bei der Anlagerung von Jodalkyl an das Benzalhomopiperonylamin die Luftfeuchtigkeit nicht sorgfältig genug abschließt. In diesem Falle wird das Benzalhomopiperonylamin bei gewöhnlicher Temperatur durch das Wasser in seine Komponenten zerlegt und das so frei gewordene Homopiperonylamin in ein Gemisch von verschiedenen Methylierungsprodukten verwandelt, aus denen wir die quaternäre Ammonbase isolieren konnten. Aus den durch Alkalien nicht zerlegten Teilen des Reaktionsgemisches scheidet sich das Jodid als hellgelber, krystallinischer Körper ab, der sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther

Digitized by Google

löst. Aus Äther-Alkohol krystallisiert es in weißen, seideglänzenden Nädelchen, welche, rasch erhitzt, bei 260—261° schmelzen. Wasser löst es sehr leicht. Zur Halogenbestimmung wurde das Jodid im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1720 g gaben 0,1215 AgJ.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_3NJ$	Gef.
J	37,89	38,18

Ähnliche Resultate erhält man, wenn man das rohe Einwirkungsprodukt von Jodmethyl auf Benzalhomopiperonylamin, das nach obigen Ausführungen stets eine gewisse Menge dieses Alkylidenamins unverändert enthält, ohne dasselbe mit Benzol auszuwaschen, an der Luft stehen läßt.

V. Synthesen von Tetrahydroisochinolinderivaten;

von *Herman Decker* und *Paul Becker.*

Allgemeines.

Die Betrachtung der natürlich vorkommenden Alkaloide zeigt, daß in den Pflanzen die Tetrahydroderivate des Isochinolins verhältnismäßig häufiger vokommen als solche seiner niedrigeren Hydrierungsstufen. Schließen nun die Kondensationsprodukte von Homopiperonylamin und ähnlichen Basen mit *Carbonsäuren* zu *Di*hydroisochinolinderivaten, so lag es nahe, zu versuchen, ob Kondensationsprodukte jener Basen mit *Aldehyden* nicht *Tetra*hydroderivate geben werden.

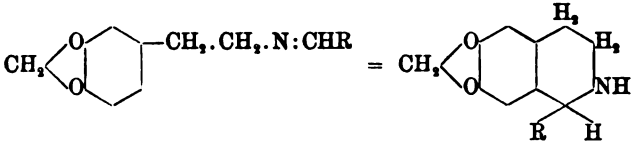
Wir hatten infolgedessen das Studium der Einwirkung von Aldehyden auf Phenäthylaminderivate aufgenommen und festgestellt, daß diese Verbindungen, in

Digitized by Google

molekularen Mengen zusammengebracht, schon bei Zimmertemperatur unter Erwärmung und Wasserabspaltung energisch reagieren. Es bilden sich dabei Alkylidenamine (sogenannte Schiffsche Basen) nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2 + COH.R = C_6H_5.CH_2.CH_2.N{:}CHR + H_2O.$$

Diese Verbindungen, die sich teilweise durch gute Krystallisationsfähigkeit[1]) auszeichnen, können in der Tat durch katalytische Agentien, Säuren usw. in Tetrahydroisochinoline umgelagert werden, z. B.



In bestimmten Fällen verläuft die Umlagerung recht glatt, wie aus den unten angeführten Beispielen zu ersehen ist.

Es lag nun nahe, gleichzeitig Aldehyd und Amin in Gegenwart von Katalysatoren aufeinander einwirken zu lassen; dieser Weg zur Synthese von Tetrahydrochinolinen schien um so mehr gegeben, als während der Ausführung vorliegender Arbeit Pictet und Spengler[2]) publizierten, daß Methylal mit Phenäthylaminderivaten Tetrahydroisochinoline gibt.

Der Versuch zeigte aber, daß unter diesen Umständen die Reaktion nicht in der erwarteten Weise verläuft; so isolierten wir beim eingehenden Studium der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenäthylaminderivate in Gegenwart von Säuren nicht weniger als drei andere, verschiedenen Körperklassen angehörende Verbindungen, die ihre Entstehung zum Teil in anderer Richtung verlaufenden Reaktionen verdanken.

Läßt man bei 120° Formaldehyd im Überschuß auf salzsaures Phenäthylamin einwirken, so findet hier, wie

[1]) Eine Anzahl hierher gehörender Alkylidenamine sind auch in Abhandlung IV und VI beschrieben.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2030 (1911).

Digitized by Google

wir vor kurzem an anderer Stelle gezeigt haben[1]), eine Reaktion statt, die Eschweiler[2]) in vielen Fällen beschrieben hat, nämlich die glatte Einführung von 2 Methylgruppen an den Stickstoff unter Bildung des tertiären Dimethylphenäthylamins:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2 + 2COH_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2 + 2O.$$

Wir glaubten, daß das N-Monomethylphenäthylamin mit Formaldehyd vielleicht doch leichter unter Bildung des Tetrahydroisochinolinringes reagieren würde, indessen entsteht auch in diesem Falle dieselbe offene, am Stickstoff zweifach methylierte Base. Isochinolinderivate haben wir in beiden Fällen nicht beobachtet. Es sind eben die Bedingungen der Pictetschen Reaktion und anscheinend auch ihr Mechanismus andere, indem dort die Kondensation unter Abspaltung von Alkohol und von vornherein ohne Überschuß des reduzierenden Formaldehyds vor sich geht. Wir haben übrigens bei der Wiederholung der Einwirkung von Methylal auf Homopiperonylamin nach der Vorschrift der Genfer Chemiker gefunden, daß sich das Tetrahydroisochinolinderivat auch unter diesen Bedingungen nur in untergeordneter Menge bildet, während das 70 Proz. des Ausgangsmaterials betragende Hauptprodukt aus einer anderen hochmolekularen Base besteht, die wir beinahe ausschließlich auch bei folgenden Versuchen erhielten.

Läßt man nämlich Formaldehyd auf einen Überschuß von Homopiperonylamin in Gegenwart wäßriger Salzsäure einwirken, also unter Bedingungen, die denen des erstbeschriebenen Versuches entgegengesetzt sind, so entsteht wiederum nicht das erwartete Tetrahydroderivat, sondern ein hochschmelzendes, sehr schwer lösliches Chlorhydrat, das gut krystallisiert und eine Reihe von schönen Salzen liefert. Die Base ist fest und zieht begierig Kohlensäure an. Daß sie ein Jodmethylat liefert,

[1]) Decker und Becker, Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Phenäthylamin, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2404 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 880 (1905).

Digitized by Google

das auf drei Sticktoffatome zwei Jodatome enthält, deutet darauf hin, daß durch Zusammentritt von drei Homopiperonylresten eine hochmolekulare Base entstanden ist. Die Analysen stimmen aber nicht etwa auf ein polymeres Methylenhomopiperonylamin, sondern auf eine Verbindung, die auf 3 Mol. dieser Base 1 Mol. H_2O bzw. C_2H_5OH mehr enthält. Vorläufig ist es verfrüht, sich über die Konstitution der Verbindungen dieser Reihe auszusprechen; wir wollen mit der Publikation des Materials bis zur Aufklärung dieser Frage warten.

Läßt man aber wiederum auf salzsaures Homopiperonylamin bei 130° Formaldehyd im Überschuß einwirken, so entsteht wider alles Erwarten *Hydrohydrastinin*, indem gleichzeitig Ringschluß und Methylierung erfolgen. Nach der Analogie mit dem Verhalten des Phenäthylamins sollte man hier die Bildung von N-Dimethylhomopiperonylamin erwarten.

Ebenso wirkt Formaldehyd im Überschuß in der Wärme auf salzsaures Methylhomopiperonylamin und Hydronorhydrastinin unter Bildung von Hydrohydrastinin. Dagegen erhielten wir aus Formaldehyd und einem Überschuß von Hydronorhydrastinin unter weniger energischen Versuchsbedingungen nicht etwa, wie nach den mit Homopiperonylamin gemachten Erfahrungen erwartet werden dürfte, eine hochschmelzende Base vom Typus jener, bei denen wir die Kondensation mehrerer Moleküle vermuten, sondern die Base blieb zum größten Teil unverändert.

So haben wir als Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Phenäthylaminderivate je nach den Versuchsbedingungen Verbindungen, die nicht weniger als fünf verschiedenen Körperklassen zuzuweisen sind, isolieren können:

1. Alkylidenamine,
2. Tetrahydroisochinoline,
3. N-Methyltetrahydroisochinoline,
4. Dimethylaminderivate,
5. Hochmolekulare Basen unbekannter Konstitution.

Digitized by Google

Wir haben auch die Bedingungen, unter denen die einzelnen Reaktionen verlaufen, so weit festgestellt, daß die verschiedenen Produkte in guter Ausbeute dargestellt werden können.

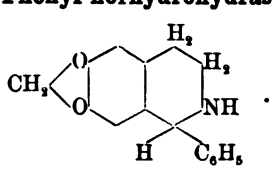
Die Reihe der aus Formaldehyd und den genannten Aminen entstehenden Produkte ist aber in Wirklichkeit kaum durch diese Aufzählung erschöpft. So ist es z. B. sehr wahrscheinlich, daß schon der Bildung einiger der erwähnten Produkte die Entstehung von Methanolverbindungen vom Typus —N(H)—CH_2OH und —$N(CH_2OH)_2$ vorangeht und daß auch Derivate vom Typus der Methylenbis-amine =N—CH_2—N= usw. auftreten können.

Der Formaldehyd erweist sich auch hier als eine Verbindung von außerordentlich vielseitiger Reaktivität; geringe Veränderungen in den Mengenverhältnissen und Arbeitsbedingungen bei seiner Verwendung lenken die Reaktion in andere Bahnen.

Was die Verwendung von anderen Aldehyden anbetrifft, so liegt darin eine Methode von sehr bequemer und ausgedehnter Anwendbarkeit zur Darstellung in 1-Stellung substituierter Tetrahydroisochinoline vor. Speziell die vom 1-Benzyltetrahydroisochinolin sich ableitenden Alkaloide sind auf diesem Wege aus den entsprechend substituierten Phenylacetaldehyden und Phenäthylaminen aufzubauen. Über die Arbeiten in dieser Richtung werden wir später berichten.

Experimentelles.

a) 1-Phenyl-norhydrohydrastinin,



Das in der vorhergehenden Abhandlung in anderem Zusammenhange beschriebene, kaum basische Benzyliden-

Digitized by Google

homopiperonylamin $C_6H_5.CH:N.(CH_2)_2.C_6H_3:O_2:CH_2$ vom Schmelzp. 36° lagert sich beim Behandeln mit katalytischen Mitteln in eine beständige krystallinische Base, das 1-Phenylnorhydrohydrastinin um, das gut krystallisierende, hochschmelzende Salze bildet.

Indessen ist es nicht leicht[1]), die Ringbase in befriedigender Ausbeute zu erhalten, denn weder die Behandlung mit trockner Salzsäure oder Phosphoroxychlorid in kochendem Benzol, noch das Verkochen mit wäßriger Salzsäure ließen mehr als einige Prozente Umlagerungsprodukt entstehen. Schließlich fanden wir aber, daß, wenn man eine benzolische Lösung des Alkylidenamins in konzentrierte, mäßig erwärmte Salzsäure eintropfen läßt, sich sehr gute Ausbeuten erzielen lassen. Jeder Tropfen bildet eine gelbe, in Salzsäure unlösliche Verbindung, die nichts anderes ist, als das normale salzsaure Salz der Benzylidenbase. Diese recht unbeständige Verbindung löst sich aber bald beim fleißigen Rühren und nach dem Erkalten kommt das in kalter Säure sehr schwerlösliche Chlorhydrat der neuen Base heraus, das durch Krystallisation aus verdünntem kochenden Alkohol gereinigt wird.

Die daraus gewonnene freie Base stellt farblose große, durch vorzügliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnete sechsseitige Blättchen vom Schmelzp. 97 bis 98° dar. Benzol und Alkohol lösen sie leicht, kochendes

---

[1]) Versucht man molekulare Mengen von salzsaurem h-Piperonylamin und Benzaldehyd, unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure, in konz. alkoholischer Lösung zu kondensieren, so bildet sich nach kurzem Erwärmen ein schön krystallisierendes Salz, das aber wahrscheinlich zu dem Typus der von Dimroth beschriebenen aldolartigen Kondensationsprodukte von Aldehyden und Aminen gehört, also 1 Mol. Wasser oder Alkohol mehr als das Chlorhydrat der Alkylidenverbindung enthält. Mit Wasser zerfällt es sofort unter Abscheidung von Benzaldehyd. Kocht man das Reaktionsgemisch weiter, so fällt bald ein schwerlösliches Salz vom Schmelzp. 350°, das mit dem oben beschriebenen nicht identisch ist. Die Reaktion ist also nicht in einfacher Weise verlaufen.

Digitized by Google

Wasser wenig. Verdünnte Säuren nehmen sie leicht zu farblosen Lösungen auf, die bei Oxydation z. B. mit MnO_2 oder mit verdünnter heißer Salpetersäure nach einigen Minuten die gelbe Farbe und charakteristische Fluorescenz der Norhydrastininsalze entwickeln.

Zur Analyse wurde die Base aus verdünntem Alkohol umgelöst und bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

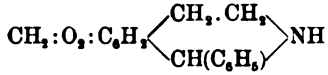
0,1577 g gaben 0,4386 CO_2 und 0,0858 H_2O.
0,1774 g „ 8,5 ccm Stickgas bei 16,5° und 770 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gef.
C	75,84	75,85
H	5,97	6,08
N	5,55	5,72

Das Phenylnorhydrohydrastinin zeigt, abweichend von den anderen Basen dieser Reihe, wahrscheinlich infolge des negativen Einflusses der Phenylgruppe, keine Neigung zur Carbonatbildung an der Luft.

Das *Nitrat* bildet ein in verdünnter Salpetersäure sehr schwer lösliches Salz.

Chlorhydrat des Phenylnorhydrohydrastinins.



Dieses Salz bildet feine Blättchen von der Gestalt eines gleichseitigen Sechsecks, die bei 309—311° (unkor.) schmelzen. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, mäßig löslich in der Wärme.

0,1480 g gaben 0,3607 CO_2 und 0,0744 H_2O.
0,1475 g „ 6,0 ccm Stickgas bei 16° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}NO_2Cl$	Gef.
C	66,30	66,46
H	5,56	5,63
N	4,84	4,74

Pikrat des Phenylnorhydrohydrastinins,

$C_{16}H_{15}O_2N.C_6H_3N_3O_7$.

Übergießt man die feste Base mit alkoholischer Pikrinsäure und erwärmt, so geht die Base in Lösung

Digitized by Google

und beim Erkalten scheidet sich ein dunkelgelbes, krystallinisches Pikrat aus, das unscharf bei 103—106° schmilzt. Aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert und auf Gewichtskonstanz getrocknet, bildet das Salz dunkelgelbe Prismen, die bei 169—170° unter geringer Gasentwicklung schmelzen.

Phenylnorhydrohydrastinin aus Phenylnorhydrastinin.

Durch Reduktion des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Phenylnorhydrastinins kann man zu der soeben beschriebenen Base auf anderem Wege gelangen. In der Tat geht diese Reduktion nach folgender Vorschrift vor sich und führt zum erwarteten Resultat, wodurch der Beweis für die Konstitution der Base und den infolge der Umlagerung eingetretenen Ringschluß erbracht wird. 3 g des Phenylnorhydrastinins werden in Alkohol mit $2^1/_2$ prozentigem Natriumamalgam reduziert, während die Lösung mit Eisessig immer sauer gehalten wird. Das Ende der Reduktion erkennt man am Verschwinden der gelben Farbe. Auf Zusatz von Wasser zur neutralen Lösung fällt die Hydrobase schön krystallinisch aus und erweist sich im Schmelzpunkt und in den Eigenschaften der freien Base und des aus ihr bereiteten Chlorhydrats mit den oben erwähnten Verbindungen vollständig identisch, was u. a. auch durch Mischproben bestätigt wird. Die Ausbeute ist gut.

Piperonal und h-Piperonylamin:
Piperonyliden-homopiperonylamin,

$$CH_2{:}O_2{:}C_6H_3.CH_2.CH_2.N{:}CH.C_6H_3{:}O_2{:}CH_2.$$

Nach dem Zusammenbringen molekularer Mengen muß man erwärmen, um die Reaktion einzuleiten; um sie zu Ende zu führen, hält man $^1/_2$ Stunde auf Wasserbadtemperatur. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt zu einem hellgelb gefärbten Krystallbrei. Die Kondensation verläuft gleichfalls, wenn auch etwas langsamer, wenn man eine alkoholische Lösung molekularer

Digitized by Google

Mengen von Amin und Aldehyd kocht. Die Schiffsche Base krystallisiert dann beim Erkalten in vollkommener Reinheit aus.

Aus siedendem Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisiert, bildet der Körper weiße Prismen vom Schmelzpunkt 117—118°, die in Benzol leicht, in Wasser unlöslich sind. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1513 g gaben 0,3816 CO_2 und 0,0711 H_2O.
0,1717 g „ 6,7 ccm Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}NO_4$	Gef.
C	68,69	68,79
H	5,05	5,26
N	4,73	4,50

Pikrat, $C_{17}H_{15}NO_4 . C_6H_3N_3O_7$.

Obgleich die Alkylidenamine kaum noch basische Eigenschaften besitzen, läßt sich in diesem Falle doch ein, allerdings recht unbeständiges, Pikrat darstellen. In warmer gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung geht das sonst in Alkohol schwer lösliche Piperonyliden-homopiperonylamin sehr leicht in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das in Alkohol äußerst leicht lösliche Pikrat in öliger Form ab, erstarrt aber bald krystallinisch und schmilzt dann bei 143—145°. Es ist sehr unbeständig; beim Liegen an der Luft scheidet es Benzaldehyd ab und wird halbflüssig, beim Umkrystallisieren aus Alkohol gibt es Homopiperonylaminpikrat vom Schmelzp. 174°. Feinkrystallinisches Piperonyliden-homopiperonylamin, in einer zur Lösung ungenügenden Menge von heißem Alkohol aufgeschlämmt, gibt bei Zusatz von fester Pikrinsäure vollständig eine klare Lösung, die beim Abkühlen das leicht lösliche Pikrat ausscheidet.

Über die Umlagerung dieser Alkylidenbase und des im folgenden beschriebenen Zimtaldehydderivates werden wir nächstens berichten.

Digitized by Google

Homopiperonylamin und Zimtaldehyd: Cinnamyliden-h-piperonylamin, $C_6H_5.CH:CH.CH:N.CH_2.CH_2.C_6H_3:O_2:CH_2$.

Berechnete Mengen Homopiperonylamin und frisch destillierter Zimtaldehyd erwärmen sich beim Zusammenbringen unter Wasserabspaltung. Man vollendet die Reaktion durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade, löst das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt in Aceton und fällt mit Wasser. Es bildet sich eine Emulsion, aus der sich der Körper beim Erkalten in zentimeterlangen weißen, biegsamen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 61—63° abscheidet, welche sich leicht in Benzol, Äther, Chloroform und Aceton, mäßig in Ligroin lösen. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1197 g gaben 0,3417 CO_2 und 0,0665 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{17}NO_2$	Gef.
C	77,38	77,79
H	6,14	6,21

b) Homopiperonylamin und Formaldehyd.

Methylen-h-piperonylamin, $CH_2:O_2:C_6H_3.CH_2.CH_2.N:CH_2$.

Zu 5 g Homopiperonylamin werden 2,5 g der käuflichen 40prozentigen Formaldehydlösung, mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, unter dauerndem Durchschütteln langsam zugetropft. Unter Erwärmung findet sofort Wasserabspaltung statt, die durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende gebracht wird. Das als ölige, durch Wassereinschlüsse schwach getrübte Flüssigkeit am Boden und an den Wänden des Gefäßes abgeschiedene Methylen-h-piperonylamin ist in Wasser so gut wie unlöslich; leicht wird es von Benzol und Petroläther aufgenommen. Aus Alkohol, in dem es in der Kälte schwer, in der Wärme mäßig löslich ist, läßt es sich umlösen. Die Ausbeute ist sehr gut.

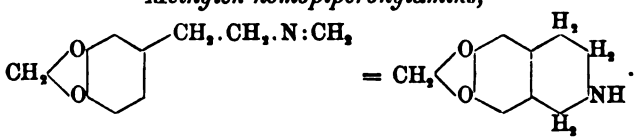
Von einer Analyse dieser Verbindung sahen wir infolge ihrer Eigenschaften ab, um so mehr, als die Darstellung und Analysen der soeben beschriebenen analogen

Digitized by Google

Schiffschen Basen für die Konstitution genügenden Anhalt bieten. Der allgemein recht niedrig liegende Schmelzpunkt jener Derivate des Homopiperonylamins ließ von vornherein erwarten, daß die Methylenverbindung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein würde.

Acetaldehyd liefert mit Homopiperonylamin ein *Äthyliden-h-piperonylamin* $CH_3.CH:N.CH_2.CH_2.C_6H_3:O_2:CH_2$, das bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls flüssig ist.

Synthese des Norhydrohydrastinins durch Umlagerung des Methylen-homopiperonylamins,

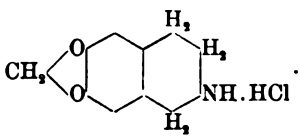


Das Methylenhomopiperonylamin wird mit der gleichen Menge Wasser übergossen, unter Umrühren ein wenig mehr 20prozentige Salzsäure zugefügt, als zur Wiederauflösung des Kondensationsproduktes gerade notwendig ist, und auf dem Wasserbade erwärmt (in offener Schale). Nach etwa 30—40 Minuten beginnen sich in der Wärme Krystalle abzuscheiden; beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von salzsaurem Norhydrohydrastinin.

Die Ausbeute aus 5 g angewandtem Homopiperonylamin betrug 5,4 g, entspr. 85 Proz. der berechneten Menge.

Das Endergebnis ist das gleiche, wenn man das Methylenhomopiperonylamin mit Benzol ausschüttelt, letzteres abdampft und dann das Alkylidenamin in der eben beschriebenen Weise mit 20prozentiger Salzsäure behandelt.

Norhydrohydrastinin-chlorhydrat,



Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwer in siedendem absoluten Alkohol, mäßig in verdünntem und

Digitized by Google

ist unlöslich in Benzol und Äther. Aus alkoholischer Lösung krystallisiert es in feinen, weißen Nädelchen, welche, rasch erhitzt, bei 274—276° schmelzen. Zur Analyse wurde es über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1664 g gaben 0,3425 CO_2 und 0,0860 H_2O.
0,1759 g „ 9,8 ccm Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.
0,1827 g „ 0,1226 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{12}NO_2Cl$	Gef.
C	56,18	56,14
H	5,66	5,78
N	6,57	6,44
Cl	16,60	16,59

Die Reduktion des oben beschriebenen Norhydrastinins mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung oder mit Natriumamalgam führt ebenfalls zu diesem Salz.

Norhydrohydrastinin-bromhydrat, $C_{10}H_{11}NO_2.HBr$.

Man stellt das Salz auf ähnliche Weise wie das Chlorhydrat durch halbstündiges Erwärmen des Methylenhomopiperonylamins mit 30prozentiger Bromwasserstoffsäure dar. Das schwach gelbgefärbte Rohprodukt ist leicht in Wasser, mäßig in Alkohol löslich und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 256—258°.

Pikrat des Norhydrohydrastinins, $C_{10}H_{11}NO_2.C_6H_3N_3O_7$.

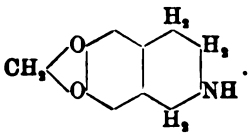
Aus einer alkoholischen Lösung der Base oder des Chlorhydrates fällt alkoholische Pikrinsäure ein krystallinisches Pikrat, das sich in siedendem 95prozentigen Alkohol leicht löst und beim Erkalten in seideglänzenden dunkelgelben Nädelchen ausfällt, welche bei 229—231° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Zur Analyse wurde es im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1471 g gaben 0,2559 CO_2 und 0,0463 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_9$	Gef.
C	47,28	47,43
H	3,48	3,52

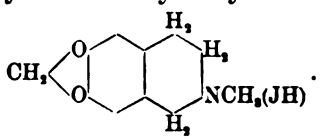
Digitized by Google

Nor hydro-hydrastinin,



Aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates macht Natronlauge die Base in Form eines bald krystallinisch erstarrenden Öles frei, das in Wasser mäßig, in Benzol leicht löslich ist und an der Luft sehr schnell Kohlensäure anzieht unter Bildung eines krystallinischen Carbonates, das bei 114—115° (korr.) unter Gasentwicklung schmilzt. Der richtige Schmelzpunkt der Base ist infolgedessen schwer zu bestimmen; wir fanden bei Präparaten, die aus ätherischer Lösung in kohlensäurefreier Atmosphäre gewonnen waren, den Schmelzp. 81—83°. Als wir diese Versuche bereits ausgeführt hatten, veröffentlichten auch Pictet und Gams[1]) die Beschreibung einer flüssigen Base, aus Methylal und h-Piperonylamin bereitet, von der Formel des Norhydrohydrastinins; sie geben jedoch den Schmelzpunkt des entsprechenden Chlorhydrates bei 255—257°, also um 19° niedriger als unseren unkorr. Schmelzpunkt an. Dieser Umstand ließ uns lange Zeit daran zweifeln, ob wir wirklich Norhydrohydrastinin in Händen hatten, bis wir diese Verbindung auch durch Reduktion des Norhydrastinins erhielten und bis die Methylierung der Base uns zu Salzen führte, die sich als mit denen des bekannten Hydrohydrastinins identisch erwiesen, wodurch auch die Konstitution unserer Verbindung als festgelegt betrachtet werden mußte.

Jodmethylat des Norhydrohydrastinins
(Jodhydrat des Hydrohydrastinins),



Man fügt zu einer über KOH getrockneten benzolischen Lösung der Base die berechnete Menge Jodmethyl;

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2042 (1911).

Digitized by Google

nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Jodid als feinkrystallinische, schwach gelbgefärbte Krystallmasse ab, die durch wiederholtes Krystallisieren gereinigt werden muß. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus Äther-Alkohol krystallisiert es in feinen weißen Nädelchen vom Schmelzp. 239—241°.[1]) Zur Analyse wurde es über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1191 g gaben 0,1801 CO_2 und 0,0474 H_2O.
0,1704 g „ 6,8 ccm Stickgas bei 27° und 764 mm Druck.
0,1502 g „ 0,1109 AgJ.

	Ber. für $C_{11}H_{14}NO_2J$	Gef.
C	41,36	41,24
H	4,42	4,45
J	39,79	39,91
N	4,40	4,56

Hydrohydrastinin wurde zuerst von Freund und Will[1]) aus dem im Pflanzenreich vorkommenden Hydrastin dargestellt. 1895 folgte dann die Synthese von P. Fritsch[2]) über das Piperonalacetalamin.

Aus diesem Jodid und dem im folgenden beschriebenen Dimethylsulfat konnten nun die bereits bekannten Salze des Hydrohydrastinins dargestellt werden.

Methylierung des Norhydrohydrastinins mittels Dimethylsulfat.

Molekulare Mengen reagieren in benzolischer Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter geringer Erwärmung. Nach kurzem Aufkochen oder mehrstündigem Stehen scheidet sich ein zähflüssiges, gelbes Öl ab, das zum Teil krystallinisch erstarrt und sich in warmem Wasser glatt löst. (Eine Probe dieser Krystalle, gut abgepreßt und mit Äther gewaschen, stellt weiße Nädelchen dar, die bei 135—137° schmelzen und sich mit Alkali sofort zersetzen.) Man macht mit Natriumbicarbonat alkalisch, schüttelt wiederholt mit Äther aus

[1]) Freund und Will, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2404 (1887), geben den Schmelzp. 232° an.

[2]) Diese Annalen **286**, 18 (1895).

Digitized by Google

und dampft die ätherische Lösung mit Salzsäure ein. Das hinterbleibende *Chlorhydrat des Hydrohydrastinins*, $C_{10}H_{10}O_2NCH_3.HCl$, schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 276—278°[1]), also beinahe wie das Chlorhydrat des Ausgangsmateriales (274—276°). Allein die Mischprobe mit diesem gibt eine Schmelzpunktserniedrigung um etwa 25°; es hatte sich also die Verwandlung in das tertiäre Hydrohydrastinin vollzogen. Unsere Zweifel über die Natur der sekundären Base wurden nun durch den Vergleich dieses Salzes ihres tertiären Methylierungsproduktes mit einem von der Firma Merck bezogenen, aus dem natürlichen Hydrastin bereiteten Präparat des Hydrohydrastininchlorhydrats behoben. Reaktionen, Aussehen und die Schmelzpunkte der Mischproben beider Präparate zeigten völlige Übereinstimmung.

Pikrat des Hydrohydrastinins, $(C_{10}H_{10}O_2N.CH_3).C_6H_3N_3O_7$. Das dem Chlorhydrat vom Schmelzp. 276—278° entsprechende Pikrat, hellgelbe, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Blättchen, schmilzt bei 174—176°. Es ist nach Krystallform, Schmelzpunkt und Mischprobe mit aus Merckschem Chlorhydrat dargestelltem Pikrat identisch.

Chloroplatinat des Hydrohydrastinins, $(C_{10}H_{10}O_2N.CH_3)_2.PtCl_6H_2$. Platinchlorid fällt aus einer alkoholischen Lösung des synthetischen Hydrohydrastininchlorhydrates ein in Alkohol schwer lösliches, feinkrystallinisches, dunkelgelbes Chloroplatinat. Aus 95 prozentigem Alkohol umkrystallisiert, bildet es feine dunkelgelbe Nädelchen, die bei 220—221°[2]) unter Gasentwicklung schmelzen und mit einem aus reinem Merckschen Chlorhydrat dargestellten Vergleichspräparat, das auch den Schmelzpunkt 220° zeigt, identisch sind.

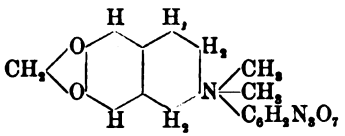
---

[1]) Freund und Will, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2402 (1887), geben den Schmelzp. 273—276° an.

[2]) Freund und Will, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2402 (1887), fanden den Schmelzp. 216°.

Digitized by Google

Die durch Ausäthern von der tertiären Base befreite alkalische Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, eingeengt und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich geringe Mengen eines roten, krystallinischen Pikrates ab, das, da es durch Natronlauge nicht zersetzt wird, offenbar das Pikrat der gleichzeitig entstandenen quaternären Base[1]),



(*Pikrat-Methylat des Hydrohydrastinins*) ist. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und bildet, aus letzterem umkrystallisiert, dunkelrote, glänzende Blättchen, die bei 145—147° (korr.) schmelzen.

Um zu versuchen, ob das Norhydrohydrastinin nicht noch mit einem weiteren Mol. Formaldehyd reagiert, wurde ersteres aus seinem salzsauren Salze mit Kaliumhydroxyd freigemacht, mit Benzol aufgenommen, letzteres abgedampft und dann die berechnete Menge Formaldehyd in 40 prozentiger Lösung zugegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade war ein Entweichen des Aldehyds zu bemerken. Nach etwa einer Stunde wurde 20 prozentige Salzsäure hinzugegeben und weiter erwärmt, worauf bald ein salzsaures Salz auskrystallisierte, das sich als salzsaures Norhydrohydrastinin, also das Ausgangsmaterial, erwies. Eine merkbare Reaktion mit Formaldehyd findet also unter diesen Bedingungen, unter denen die Verwandlung von Homopiperonylamin in Norhydrohydrastinin vor sich geht, nicht statt.

Die von uns ausgeführten Schmelzpunkte der beiden ersten Zeilen der umstehenden Tabelle sind unkorrigiert an einer langen Thermometerskala, die etwas über 0° ins Ölbad taucht, abgelesen, wie im hiesigen Laboratorium üblich.

[1]) In Form ihres Jodides hatten sie bereits Freund und Dormeyer in Händen; Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2735 (1891).

Digitized by Google

Schmelzpunkte der Hydrohydrastininsalze.

	Chlorhydrat	Platinat	Pikrat	Jodhydrat
Synthet. Präparate	276—278°	220—221°	174—176°	239—241°
Aus Hydrohydrastinin von Merck	276—278°	220—221°	175—176°	240—242°
Freund und Will	273—274°	216°	—	232°
Fritsch	—	207—208°	—	—

c) Direkte Synthese des Hydrohydrastinins aus Homopiperonylamin und Formaldehyd.

5 g salzsaures Homopiperonylamin wurden mit 10 ccm 40 prozentiger Formaldehydlösung im Schießofen 3 Stunden auf 130° erhitzt. Das beim Erkalten zum Teil einheitlich krystallinisch erstarrende, dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde eingedampft und der krystallinische Rückstand — etwa 5 g Chlorhydrat — mehrfach aus Alkohol und Äther umkrystallisiert. Das so gereinigte Produkt, feine weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 275—277°, erwies sich bei weiterer Reinigung als mit salzsaurem Hydrohydrastinin identisch. (Mischprobe mit dem Merckschen Präparat.) Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 88 Proz. der theoretisch berechneten Menge.

Völlige Übereinstimmung zeigten auch nach Schmelzpunkt und Mischprobe die entsprechenden Pikrate.

Aus einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrates fällt Jodkalium ein hellgelbes, krystallinisches Jodid, das sich in siedendem 95 prozentigen Alkohol schwer löst und in schwach gelbgefärbten Prismen vom Schmelzp. 239 bis 241°[1]) wieder ausfällt. Die Mischprobe mit einem aus Merckschem Chlorhydrat dargestellten Vergleichspräparat (Schmelzp. 240—242°) schmolz bei 239—241°.

[1]) Freund und Will, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 93 (1887).

Digitized by Google

Kohlensaures Alkali macht aus dem Salz die flüssige, bald krystallinisch erstarrende Base frei; impft man vorher mit Hydrohydrastinin, so entsteht sofort ein Brei von feinen Nädelchen, wie ihn schon Freund und Will beschrieben, vom Schmelzp. 66°. Zur Analyse wurde die Base destilliert; bei 301—303° (Th. i. D.) und 752 mm ging die Hauptmenge als wasserhelles Öl über, das in der Vorlage krystallinisch erstarrte.

0,1463 g gaben 0,3694 CO_2 und 0,0867 H_2O.
0,1611 g „ 9,8 ccm Stickgas bei 18° und 772 mm Druck

Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$ (191,13)		Gef.
C	69,05	68,86
H	6,85	6,63
N	7,34	7,23

N-Methylhomopiperonylamin und Formaldehyd.

Wird das Chlorhydrat dieser Base mit 40 prozentiger Formaldehydlösung im Überschuß 3 Stunden auf 120° erhitzt, das Reaktionsprodukt eingedampft und in Alkohol aufgenommen, so enthält diese Lösung *Hydrohydrastininchlorhydrat.* Mit Pikrinsäure entsteht das Pikrat vom Schmelzp. 174—175°, das in der Mischprobe mit einem aus Merckschem Hydrohydrastinin bereiteten Präparate keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte.

Hydrohydrastinin aus Norhydrohydrastinin und Formaldehyd.

Wie zu erwarten war, tritt bei Behandlung des salzsauren Norhydrohydrastinins mit einem Überschuß von Formaldehyd in der Hitze glatte Methylierung am Stickstoff ein. Es wird genau dieselbe Vorschrift benutzt, die für die Darstellung von Hydrohydrastinin aus Homopiperonylamin oben angegeben ist. Das entstandene Produkt ist reines salzsaures Hydrohydrastinin (Mischprobe des Pikrates). Hier ist also die Eschweilersche Reaktion[1]) ohne Nebenwirkungen eingetreten.

$$C_{10}H_{11}O_2N + CH_2O = C_{11}H_{13}O_2N + O.$$

[1]) Decker und Becker, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2404 (1912), Zur Einwirkung von Formaldehyd auf Phenäthylamin.

Digitized by Google

d) Zur Theorie der Eschweilerschen Reaktion.

Eschweiler hat zuerst auf die allgemeine Verwendbarkeit des Formaldehyds als methylierendes Mittel hingewiesen.

Zur Beurteilung des Reaktionsverlaufes genügt es, die Methylierung der sekundären Amine zu tertiären ins Auge zu fassen, da offenbar der Übergang eines primären in ein tertiäres Amin durch stufenweisen Eintritt von zwei Methylgruppen unter Wiederholung des gleichen Vorganges erfolgt.

Wir nehmen an, daß das Salz eines sekundären Amins $RR^1NH.HAc$ (wo Ac einen beliebigen Säurerest, in den bisher bekannten Beispielen also Cl bedeutet) mit 2 Mol. Formaldehyd (als Orthoglykol gedacht) reagiert in der Weise, wie z. B. 2 Mol. Methylalkohol mit salzsaurem Anilin Dimethylanilinchlorhydrat geben:

$$RR'N\begin{cases}H\\H\\Ac\end{cases} + \begin{matrix}OH.CH_2OH\\OH.CH_2OH\end{matrix} = RR'N\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\\Ac\end{cases} + 2H_2O.$$

Die beiden an Stickstoff gebundenen Methanolgruppen wirken nun aufeinander — dafür lassen sich leicht Beispiele aus der Literatur anführen —, indem unter Wasserabspaltung intramolekular analog der Canizaroschen Reaktion die eine Gruppe zum Methyl reduziert, die andere zum Formyl oxydiert wird, wie folgt:

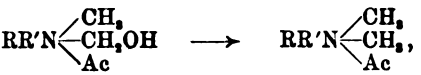
$$RR'N\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\\Ac\end{cases} = RR'N\begin{cases}CH_3\\CHO\\Ac\end{cases} + H_2O = RR'N(CH_3).HCl + HCOOH.$$

Das entstehende Salz entspricht einem höchst unbeständigen Verbindungstypus — den Additionsprodukten von Chlorameisensäure an tertiäre Amine —, der in Gegenwart von Wasser Ameisensäure abspaltet unter Bildung des Salzes vom tertiären Amin, wie im letzten Glied der Gleichung angedeutet.

Dieser Reaktionsmechanismus erklärt auch, weshalb keine quaternären Basen bei der Eschweilerschen

Digitized by Google

Reaktion entstehen. Würde die Entstehung der Methylgruppe etwa schlechthin auf die reduzierenden Eigenschaften des Formaldehyds zurückzuführen sein, so ist nicht einzusehen, weshalb das durch Einwirkung von Formaldehyd auf salzsaures tertiäres Amin entstehende Methanolamin nicht zum quaternären Salz,



reduziert werden sollte. Dies findet aber nicht statt, da in den Reaktionsprodukten keine quaternären Salze nachzuweisen sind. Die Reduktion der Methanolgruppe geht eben nur dann von statten, wenn neben ihr eine zweite Methanolgruppe steht.

e) Formaldehyd und Pflanzenstoffsynthesen.

Die Wichtigkeit, die dem Formaldehyd bei den Synthesen von Pflanzenstoffen zukommt, ist schon von Pictet bei Gelegenheit seiner schönen Berberinsynthese hervorgehoben worden.

Wir nähern uns beim Arbeiten mit diesem so vielseitig und so leicht reagierenden Aldehyd den von der Pflanze benutzten Methoden. Bemerkenswert ist in dieser Hinsicht die glatte Bildung des Hydrohydrastinins aus Homopiperonylamin, wo zugleich und auffallend glatt die Bildung eines Isochinolinringes und Methylierung desselben am Stickstoff erfolgt.

Unter mehreren in derselben Pflanze vorkommenden Stoffen ist oft der eine das am Stickstoff oder Sauerstoff methylierte Homologe des anderen. Der Gedanke liegt daher nahe, daß die Methylierung in der Pflanze vermittels einer der Eschweilerschen nahestehenden Reaktion durch Formaldehyd bewirkt wird.

Die so häufig in Pflanzenstoffen vorkommenden *Methoxylgruppen* können ebenfalls durch eine Formaldehydmethylierung entstanden gedacht werden, wenn

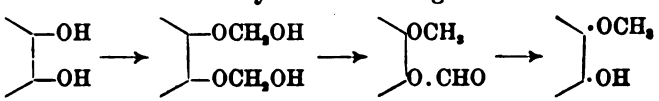
Digitized by Google

man in dem oben angenommenen Reaktionsmechanismus den Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt:

$$\underset{\text{Phenol}}{ROH} + 2CH_2O + AcH = R.O\overset{IV}{\underset{Ac}{<}}\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$$

$$= \underset{\text{Methoxylderivat}}{R.O.CH_3} + AcH + HCOOH.$$

Auf die Einwirkung von Formaldehyd würden unter anderem auch die so vielfach in den Pflanzen vorkommenden Methylenäther und Monomethyläther der Brenzcatechinderivate zurückzuführen sein. Während die ersteren, z. B. die Verbindungen der Safrol-Piperonal-Reihe, die normalen Ätherifikationsprodukte von 1 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. der zweiwertigen Phenole sind, ist die Bildung der Monomethyläther der Vanillin-Eugenol-Reihe auf folgendes Schema zurückzuleiten, das bei Einwirkung von 2 Mol. Formaldehyd zur Geltung kommen kann:



Versuche, die sich auf diese Betrachtungen aufbauen, sind in Angriff genommen, speziell die Überführung des Theobromins in Kaffein und ähnliche im Pflanzenreich sich möglicherweise mit Hilfe des Formaldehyds vollziehende Methylierungen.

VI. Über die quaternären Salze der Alkylidenamine und eine allgemeine Methode der Alkylierung primärer Amine zu sekundären;

von *Herman Decker* und *Paul Becker.*

Die Umlagerung der Cyclammoniumhydroxyde in Cyclaminanole ist durch die doppelte Bindung zwischen dem Stickstoff und dem Kohlenstoff, also durch die

Digitized by Google

sogen. Azomethingruppe C:N, bedingt. Es war daher interessant, das Verhalten solcher quaternären Salze, welche die Azomethingruppe nicht als Glied eines Ringes, sondern in offener Kette enthalten, zu untersuchen.

Zu Verbindungen mit dieser Gruppierung

$$R^2.CH:N\begin{matrix}R\\R'\\J\end{matrix}$$ [1])

muß man durch Anlagerung von Halogenalkylen, z. B. R′J an die bekannten Kondensationsprodukte der primären Amine RNH_2 mit Aldehyden R^2CHO, die Alkylidenamine $R^2.CH:NR$, nach folgender Gleichung gelangen können.

$$R^2.CH:NR + R'J = R^2.CH:N\begin{matrix}R\\R'\\J\end{matrix} .$$

Experimentell geht dies auch, wenn man berücksichtigt,

1. daß die Anlagerung von Jodalkylen in manchen Fällen umkehrbar ist, gleichzeitig auch die Dissoziation in Alkylidenamin und Jodalkyl stattfindet, die Reaktion also nicht zu Ende geht:

$$R^2.CH:NRR'J \rightleftharpoons R^2.CH:NR + R'J;$$

2. daß sich beim Überschreiten einer gewissen Reaktionsdauer und Temperatur Nebenreaktionen abspielen, indem das Jod auch mit einer in dem primär entstandenen Additionsprodukt am Stickstoff stehenden Gruppe abdissoziieren kann und die so entstehenden neuen Jodalkyle JR und neuen Alkylidenamine $R^2.CH:NR'$ nun mit dem ursprünglichen JR′ und $R^2.CH:NR$ sich zu zwei neuen quaternären Salzen

$$R^2.CH:N\begin{matrix}R'\\R'\\J\end{matrix} \quad \text{und} \quad R^2.CH:N\begin{matrix}R\\R\\J\end{matrix} ,$$

vereinigen können[2]);

---

[1]) R und R′ bedeuten Alkyl, Aryl oder Aralkyl. An Stelle des Jods kann bei den allgemeinen Ausführungen ein beliebiger Säurerest gedacht werden.

[2]) Vgl. hierzu Decker und von Fellenberg, diese Annalen **364**, 16 (1909), Über Heterospasis und Verdrängungsreaktionen.

Digitized by Google

3. daß die normalen quaternären Salze, wie die Alkylidenamine selbst, während oder nach der Anlagerung in bestimmten Fällen Umlagerungen, Ringschließungen, Polymerisationen usw. unterworfen sind, die meist darauf zurückzuführen sind, daß der Aldehydrest $R^2.C:$ mit anderen Kohlenstoffatomen des Moleküls in Reaktion tritt.

Diese Nebenreaktionen beeinträchtigen oft die Reinheit und Ausbeute der normalen quaternären Additionsprodukte.

Die empfindlichen normalen Jodide lassen sich infolge ihrer Unlöslichkeit in Benzol von Jodalkyl und Alkylidenamin trennen und isolieren. Sie verändern sich leicht an der Luft und am Licht; beim Zusammenbringen mit Wasser oder Alkohol zersetzen sie sich sofort unter Auftreten saurer Reaktion. Es stellte sich heraus, daß hierbei folgende Reaktion stattfindet:

$$R^1.CH:N\begin{matrix}R'\\R\\J\end{matrix} + H_2O = R^1CHO + N\begin{matrix}H\\R'\\R\end{matrix} + HJ.$$

Das quaternäre Salz wird glatt zu Aldehyd und dem jodwasserstoffsauren Salz eines *sekundären* Amins hydrolysiert, von dem die saure Reaktion herrührt. Wir haben in allen im experimentellen Teil beschriebenen Beispielen hierbei eine Rückbildung der primären Base nicht beobachtet. Danach scheint hier also eine allgemeine Alkylierungsmethode von primären Aminen zu sekundären vorzuliegen. Das primäre Amin wird mit einem Aldehyd zuerst zum Alkylidenamin kondensiert, dann Jodalkyl addiert und schließlich durch Hydrolyse der Aldehyd wiedergewonnen, während zugleich ein sekundäres Amin entsteht, das die Alkylgruppe des Jodalkyls enthält. Tertiäre und quaternäre Amine, die sich bei den gebräuchlichen Alkylierungsmethoden stets neben den sekundären bilden, treten, der Eigentümlichkeit der Reaktion entsprechend, nicht auf.

Wir müssen annehmen, daß die quaternären Salze der Alkylidenamine durch Wasser zum Teil in Ammonium-

Digitized by Google

hydroxyde hydrolysiert werden. Diese erleiden nun die gleiche Umlagerung, die der eine von uns bei den in ihrer Struktur nahestehenden Cyclammoniumhydroxyden wiederholt untersucht hat — die Umlagerung in die isomeren Carbinole unter Aufhebung der doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, Übergang des fünfwertigen Stickstoffs in dreiwertigen, und Wanderung der Hydroxylgruppe an den Kohlenstoff:

$$R^1.CH{:}N\begin{matrix}{}^{V}OH\\R'\\R\end{matrix} = R^1.CH(OH).N\begin{matrix}{}^{III}R'\\R\end{matrix}.$$

Das entstehende Aminocarbinol zerfällt aber sofort weiter in Aldehyd und sekundäres Amin:

$$R^1.CH(OH).N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix} = R^1.CHO + N\begin{matrix}H\\R'\\R\end{matrix}.$$

Wir finden hier also in einfachster Gestalt die Umlagerungen und Ringöffnungen der cyclischen quaternären Ammoniumbasen wieder.

Die vollkommene Reinheit der entstehenden sekundären Amine von primären erleichterte unsere Aufgabe insofern wesentlich, als eine eingehende Untersuchung der empfindlichen quaternären Salze nicht notwendig erschien, da die Natur dieser Zwischenprodukte durch ihre Bildungsweise und Zerfallprodukte genügend festgestellt war.

Für aliphatische und solche aromatische sekundäre Amine, welche die Aminogruppe in der *Seitenkette* enthalten, bietet diese Methode eine ausgiebige Darstellungsweise, die uns bei großer Reinheit der Produkte auch in vielen Fällen sofort beim ersten Versuch Ausbeuten von über 75 Proz. lieferte. Dagegen geben die aromatischen Amine und gewisse andere[1]), über die wir noch gelegentlich berichten werden, keine befriedigenden Resultate infolge der anfangs erwähnten, in anderer Richtung verlaufenden Nebenreaktionen, durch welche die Ausbeute an sekundärer Base beeinträchtigt wird.

Nachdem wir bereits zu den geschilderten Resul-

[1]) Z. B. Äthyltoluidin.

Digitized by Google

taten gekommen waren, fanden wir, daß Hantzsch und Schwab[1]) sich mit demselben Problem, teilweise unter Bearbeitung derselben Beispiele befaßt haben, aber zu durchaus entgegengesetzten Resultaten gelangt sind, nämlich, daß die quaternären Salze der Alkylidenamine in Aldehyd, *primäres Amin* und Alkohol zerfallen.

Obwohl Hantzsch und Schwab die von Decker herrührende Auffassung der Umlagerung cyclischer Ammoniumhydroxyde in Cyclaminanole vertreten und daher auch die sich daraus ergebende Möglichkeit der Bildung *sekundärer Amine* von vornherein in Betracht gezogen hatten, sind ihnen doch die Bedingungen dieser Reaktion entgangen und sie haben kein sekundäres Amin konstatieren können.

Es kann nicht unsere Aufgabe sein, den Ursachen der abweichenden Resultate von Hantzsch und Schwab nachzugehen; wir bemerken nur, daß wir während der Addition von Jodalkylen und der darauf folgenden Trennung des quaternären Salzes von unverändertem Alkylidenamin peinlich jede Feuchtigkeit fernhielten und alle Manipulationen, bis auf die unvermeidlichen Unterbrechungen, möglichst rasch nacheinander ausführten, so daß die Einwirkung von Luft und Licht auf die Zwischenprodukte auf ein unschädliches Minimum beschränkt blieb.

Möglicherweise bildet sich bei Nichtbeobachtung dieser beiden Vorsichtsmaßregeln das als Ausgangsmaterial benutzte primäre Amin zurück, vielleicht sind aber die Differenzen auf das Auftreten von Stereoisomeren zurückzuführen; theoretisch wäre dann die Hydrolyse in verschiedener Richtung leicht zu erklären.

Versuche mit Phenäthylamin.[2])

Benzal-phenäthylamin, $C_6H_5.CH_2.CH_2.N{:}CH.C_6H_5$.

Man gewinnt diese Verbindung nach bekanntem Verfahren durch kurzes Erwärmen der Komponenten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 822 (1901).

[2]) Die Darstellung von Methyl- und Äthyl-h-piperonylamin nach dieser Methode ist oben in Abhandlung IV beschrieben.

Digitized by Google

auf dem Wasserbade in nahezu quantitativer Ausbeute. Nach einigen Tagen erstarrt das Reaktionsprodukt krystallinisch. Es bildet wasserhelle Prismen vom Schmelzpunkt 33—34°, die beim Stehen an der Luft verwittern und sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht lösen. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1848 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}N$	Gef.
N	6,72	6,71

Vanillal-phenäthylamin,

$(OH)(OCH_3).C_6H_3.CH:N.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Auch mit anderen Aldehyden bildet das Phenäthylamin mit Leichtigkeit Kondensationsprodukte; besonders geeignet erscheinen für diese Zwecke die hydroxylhaltigen Aldehyde, da sie den Schmelzpunkt und die Löslichkeit günstiger gestalten.

2 g Phenäthylamin und 2,5 g Vanillin zusammengebracht, erwärmen sich unter gleichzeitigem Schmelzen der Vanillinkrystalle und Abscheidung von Wasser in Form einer milchigen Emulsion. Die Reaktion wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Beim Umkrystallisieren aus warmem Alkohol erhält man weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 108—109°. Alkohol löst sehr leicht in der Hitze, mäßig in der Kälte, Benzol, Ligroin und Äther lösen sehr leicht.

0,1900 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 18° und 767 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$	Gef.
N	5,50	5,39

N-Methyl-phenäthylamin, $C_6H_5.CH_2.CH_2.NHCH_3$.

209 Tle. des Benzalphenäthylamins geben, unter Abschluß von Luft und Wasser mit 142 Tln. Jodmethyl 5 Stunden auf 100° erhitzt, ein rotes zähflüssiges Additionsprodukt, welches in 95 prozentigem Alkohol gelöst

Digitized by Google

und durch 10 Minuten langes Sieden in Benzaldehyd und jodwasserstoffsaures Methylphenäthylamin zerlegt wird.

Das *Jodhydrat* fällt man nun aus der alkoholischen Lösung mit Äther in weißen Blättchen aus, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, mäßig in Essigester lösen und bei 113—115° schmelzen. Zur Analyse wurde eine im Vakuum über Kaliumhydroxyd bis zum konstanten Gewichte getrocknete Probe verwandt.

0,1744 g gaben 0,1552 AgJ.

	Ber. für $C_9H_{14}NJ$	Gef.
J	48,08	48,10

Für das Jodhydrat der primären Base würde sich berechnen: 51,01 Proz. J. Durch Schütteln der wäßrigen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes mit frisch gefällten Chlorsilber gewinnt man das *Chlorhydrat*, welches aus Alkohol und Äther in weißen bei 156—157° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisiert.

Übergießt man das feste Chlorhydrat mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung und erwärmt, so geht das Chlorhydrat in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das in Alkohol sehr leicht lösliche *Pikrat* in hellgelben Prismen ab, die bei 141—143° schmelzen.

Aus einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes fällt Platinchlorwasserstoffsäure ein schwer lösliches Doppelsalz. Aus 95 prozentigem Alkohol umkrystallisiert, bildet es feine gelbrote Nädelchen, die bei 225—226° unter Gasentwicklung schmelzen.

Methyl-phenäthylamin aus Phenäthylglycin.

Bei Gelegenheit einer früheren Arbeit[1]) stellten wir fest, daß das als Hydrolysierungsprodukt des Phenäthylamidomalonyl-di-phenäthylamids gewonnene Phenäthylglycin, bzw. dessen Chlorhydrat beim Erhitzen auf seine Schmelzpunktstemperatur Kohlensäure abspaltet. Das

[1]) Diese Annalen **382**, 389 (1911).

Digitized by Google

dabei entstehende Produkt muß, da anzunehmen ist, daß die Kohlensäure aus der Carboxylgruppe abgespalten wird, Monomethyl-phenäthylamin sein.

Da sich so die Möglichkeit eines Vergleiches der auf ganz verschiedenem Wege gefundenen Produkte bot, wurde eine Probe des Phenäthylglycins in einem Reagensröhrchen im Paraffinbade so lange auf einige Grade über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, bis keine Kohlensäureabspaltung mehr erfolgte. Der ölige Rückstand wurde mit Salzsäure eingedampft und das so gewonnene Chlorhydrat aus Alkohol und Äther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 155—156°; die Mischprobe mit salzsaurem Methylphenäthylamin (Schmelzp. 156—157°) ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Völlige Übereinstimmung zeigten ferner der Krystallform, dem Schmelzpunkt (225—226°) und der Mischprobe nach die beiden Chloroplatinate.

N-Monoäthyl-phenäthylamin, $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$.

Wir stellten den Körper auf dieselbe Weise dar wie das Methylderivat. Das Benzalphenäthylaminjodäthylat erscheint als dunkelrotes Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. Nach dem Zersetzen dieses quaternären Jodides mittels 95 prozentigem Alkohol fällt man das gebildete jodwasserstoffsaure Äthylphenäthylamin aus der alkoholischen Lösung mit Äther in Form weißer glänzender Blättchen, die bei 166—168° schmelzen. Das Salz wurde zur Analyse über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,1124 g gaben 0,9560 AgJ.

	Ber. für $C_{10}H_{16}NJ$	Gef.
J	45,81	45,98

Für das Jodhydrat der primären Base würde sich berechnen: Proz. Jod 51,01.

Die freie Base ist ein Öl, das an der Luft ein krystallinisches in Benzol lösliches Carbonat bildet. Darauf

Digitized by Google

ist wahrscheinlich zurückzuführen, daß Bernthsen[1]), der die Verbindung bereits dargestellt hatte, angibt, die freie Base krystallisiere in Blättchen.

Versuche mit p-Toluidin.

Monomethyl-p-toluidin, $CH_3.C_6H_4.NH.CH_3$.

194 Teile des bekannten Benzal-p-toluidins[2]) werden mit 142 Tln. Jodmethyl ohne Lösungsmittel unter Abschluß von Luft und Wasser 3 Stunden auf 100° erhitzt. Das krystallinische Additionsprodukt ($CH_3.C_6H_4.N(CH_3J)$: $CH.C_6H_5$) wird mit warmem Benzol gewaschen und bildet so ein fein krystallinisches rotes Pulver, das sich sehr leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform löst. Aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin krystallisiert es in feinen gelbroten Nädelchen vom Schmelzp. 114—117°. (Hantzsch und Schwab geben für ein in der Kälte entstandenes Additionsprodukt den Schmelzp. 147—148° an.)

Man löst dieses Jodid in 95prozentigem Alkohol, spaltet durch $^1/_4$ stündiges Kochen Benzaldehyd ab und fällt das dabei gebildete *jodwasserstoffsaure Methyl-p-toluidin* mit Äther aus. Das so gewonnene Produkt bildet hellgelbe, bei 134—137° schmelzende Blättchen.

Die Base wird aus der wäßrigen Lösung des Jodhydrates mit Natronlauge frei gemacht, mit Benzol ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit festem Kaliumhydroxyd bei gewöhnlichem Druck destilliert. Bei 761 mm und 209—211°[3]) (Normaltherm. i. D.) geht die Hauptmenge als wasserhelles Öl über.

0,1349 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 26° und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}N$	Gef.
N	11,59	11,48

[1]) Diese Annalen **184**, 304 (1876). Vgl. Fileti, Picini, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1308 (1879).

[2]) Pictet, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1063 (1886); Hantzsch u. Schwab, ebenda **34**, 824 (1901); Schiff, diese Annalen **140**, 96 (1866).

[3]) Bamberger u. Wulz [Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2081 (1891)] geben den Siedepunkt bei 715 mm zu 207—209° und ebenda den Schmelzpunkt des Chlorhydrats zu 119,5° an.

Digitized by Google

Das *Chlorhydrat* ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Durch Äther wird es aus einer absolut alkoholischen Lösung in feinen weißen Blättchen gefällt, die bei 115—117° schmelzen und beim Stehen an der Luft Wasser anziehen.[1])

Das *Pikrat* ist gleichfalls in Alkohol sehr leicht, in Benzol dagegen schwer löslich. Aus letzterem krystallisiert es in goldgelben glänzenden Nadeln, welche bei 130—132° unter Gasentwicklung schmelzen. Zur Analyse wurde es im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,2014 g gaben 28,9 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_4O_7$	Gef.
N	16,03	16,22

Die Einwirkung von *Jodäthyl* auf Benzal-p-toluidin gibt Veranlassung zu einem eigentümlichen Ringschluß, über den wir demnächst berichten werden.

Monomethyl-p-toluidin aus Oenanthyliden-p-toluidin.

Man erhitzt 203 Tle. Oenanthyliden-p-toluidin, das, durch halbstündiges Erwärmen molekularer Mengen der Komponenten auf dem Wasserbade dargestellt, ein zähflüssiges gelbes Öl bildet, mit 142 Tln. Jodmethyl und soviel Benzol, als zur Lösung nötig, unter Abschluß von Luft und Wasser 3 Stunden auf 100°. Das krystallinische Additionsprodukt wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und durch Überleiten von Wasserdampf daraus Oenanthol abgespalten und übergetrieben. Man macht nun alkalisch, destilliert weiter und schüttelt das übergehende Monomethyl-p-toluidin aus dem Destillat mit Benzol aus.

Aus dieser benzolischen Lösung fällt benzolische Pikrinsäure das charakteristische bei 130—132° schmelzende Pikrat, das sich der Mischprobe nach mit dem oben beschriebenen, über das Benzal-p-toluidin gewonnenen identisch erwies.

[1]) Vgl. Note 3 S. 370.

Digitized by Google

Versuche mit Anilin.

Monoäthylanilin.

Man erhitzt 181 Tle. Benzalanilin mit 156 Tln. Jodäthyl unter Abschluß von Luft und Wasser 5 Stunden auf 100°. Das Additionsprodukt erscheint beim Erkalten als spröde, rote Krystallmasse, die bei Berührung mit Wasser sofort schmierig wird und deutlich sauer reagiert. Zwecks Entfernung des nicht umgesetzten Ausgangsmaterials pulverisiert man das Rohprodukt und kocht es mit Benzol aus. Die in Benzol unlösliche Hauptmenge destilliert man bis zur Entfernung des Benzaldehyds mit Wasserdampf, macht alkalisch und destilliert weiter. Nun geht Monoäthylanilin über, das dem Destillat mit Benzol entzogen, mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet, bei 745 mm und 206—208° (Normaltherm. i. D.) als wasserhelles Öl übergeht. (Anilin, für das sich der Stickstoffgehalt auf 15,04 Proz. berechnet, sott daneben bei 183,5°.)

0,1505 g gaben 0,4376 CO_2 und 0,1209 H_2O.

0,1518 g „ 14,6 ccm Stickgas (gemessen über 33 prozentiger Kalilauge) bei 19° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{11}N$	Gef.
C	79,26	79,30
H	9,15	8,98
N	11,58	11,33

Wir machten die Beobachtung, daß bei der Destillation mit Wasserdampf, nachdem alles Äthylanilin übergegangen war, noch ein sehr schwer flüchtiger, sich im Wasser als farbloses schwer lösliches Öl abscheidender Körper überging, der sich mit Bleisuperoxyd zu einem grünen Farbstoff oxydieren läßt. Es ist wahrscheinlich *Diäthyldiamidotriphenylmethan*; Borodin[1]) scheint den Körper auch bereits in Händen gehabt zu haben. Wir konnten ihn aus dem letzten Teile des Destillates, das kein Äthylanilin mehr enthielt, in Form des salzsauren Salzes isolieren. Dieses zeigte jedoch nach dem Um-

[1]) Bull. de l'Acad. Imp. de St. Petersbourg 17, 408 (Jahrg. 59); diese Annalen 111, 254 (1859).

Digitized by Google

krystallisieren aus Alkohol und Äther keinen scharfen Schmelzpunkt. Aus seiner alkoholischen Lösung fällte Platinchlorwasserstoffsäure in Form orangeroter Nädelchen ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz vom Schmelzp. 254—257° aus, das sich jedoch bald unter Zersetzung gelbgrün verfärbte.

Methylanilin.

Molekulare Mengen Benzalanilin und Jodmethyl geben in absolut ätherischer Lösung unter Abschluß von Licht und Luft nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine reichliche Krystallisation des Additionsproduktes. Dieses ist sehr empfindlich und zersetzt sich sehr schnell an der Luft unter Bildung von Benzaldehyd. Es wird nach Öffnen des Rohres rasch von der anhaftenden Lösung befreit, nachgewaschen und mit Wasser und Benzol geschüttelt, welches den abgespaltenen Benzaldehyd aufnimmt. Aus der wäßrigen schwach sauer reagierenden Lösung kann das jodwasserstoffsaure Methylanilin vom Schmelzp. 123° isoliert werden (Mischprobe.)

Versuche mit Isobutylamin.

Methylisobutylamin,

$(CH_3)_2$:CH.CH_2.NH.CH_3.

Wir erhitzten 161 Tle. des bereits von Zaunschirm[1]) dargestellten Benzalisobutylamins mit 142 Tln. Jodmethyl und so viel Benzol, als zur Lösung nötig ist, unter Abschluß von Luft und Wasser $1^1/_2$ Stunden auf 100°. Das in öliger Form abgeschiedene, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Anlagerungsprodukt zerlegt man durch Überleiten von Wasserdampf und entfernt zugleich den abgespaltenen Benzaldehyd. Aus der zurückbleibenden Lösung des jodwasserstoffsauren Methylisobutylamins macht man die Base mit Natronlauge frei und treibt sie mit Wasserdampf in vorgelegte Salzsäure über.

[1]) Diese Annalen **245**, 283 (1888).

Digitized by Google

Das *salzsaure Methylisobutylamin*, das man durch Eindampfen dieses Destillates in Form weißer Blättchen erhält, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. In siedendem Benzol löst sich das Salz sehr schwer und krystallisiert beim Erkalten in schneeweißen, zerfließlichen Nädelchen wieder aus, deren Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen bei 179 bis 181° gefunden wurde.

Zur Analyse wurde das Salz über Kaliumhydroxyd im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,0991 g gaben 0,1161 AgCl.

	Ber. für $C_5H_{14}NCl$	Gef.
Cl	28,70	28,98

Für salzsaures Isobutylamin würde sich berechnen 32,37 Proz. Cl.

Das *Chloroplatinat* ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Aus Alkohol und Äther krystallisiert es in feinen blaßroten Nädelchen vom Schmelzp. 196—197°.

Störmer und Lebel[1]) fanden als Schmelzpunkte der beiden letztgenannten Salze 177—179° bzw. 192°, geben aber an, daß dieselben jedenfalls etwas zu niedrig seien.

Zur Frage nach der Konstitution der Chinolanole.

Für die Frage, ob den krystallinischen Cyclaminanolen der Chinolinreihe nicht etwa nach Rosers ursprünglicher Ansicht die offene Formel von Aminoaldehyden zukommt, ist die hier festgestellte Tatsache der leichten Hydrolysierbarkeit der Carbinolbasen, die die Gruppierung —N.(CH_3).C(OH)H— in offener Kette enthalten, nicht unmittelbar zu verwerten. Denn während die Azomethingruppe in offener Kette leicht hydrolysierbar ist, ist sie dort, wo sie im Ringe steht, im Chinolin, Isochinolin, Pyridin und Phenathrolin bekanntlich nicht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2116 (1896).

Digitized by Google

hydrolysierbar. Auch in dem oben beschriebenen *Norhydrastinin* kann weder durch Alkalien noch durch Säuren eine Öffnung des Ringes hervorgerufen werden, obgleich in dieser Verbindung der Pyridinring des Isochinolins zum Teil hydriert ist und daher nicht der Einwand gemacht werden kann, daß in den aromatischen Basen durch die „Trübung" oder, wie man jetzt sagen würde, „Konjugation" der doppelten Bindungen untereinander die Azomethingruppe ihren wahren Charakter verloren hat.

Daraus ist zu ersehen, daß auch auf diesem engeren Gebiete die Erfahrungen, die über das Verhalten einer Gruppe in offener Kette gemacht worden sind, nicht ohne weiteres zu Analogieschlüssen dort herangezogen werden dürfen, wo diese Gruppe das Glied eines Ringes bildet.

Für die Erklärung der bis jetzt bekannten Tatsachen ist es ausschlaggebend, daß die krystallinischen Chinolanole sämtliche typischen Reaktionen der Akridanole und der Carbinolbasen der Triphenylmethanreihe zeigen, für welche die Carbinolstruktur feststeht, und die, wie ich auch ausführlicher zeigte[1]), auf die aldehydische Funktion des Carbinolhydroxyds zurückzuführen sind. Die Annahme der offenen Formeln ist also nicht nur für das Verständnis des Verhaltens der Chinolanole überflüssig, sondern man wird durch sie auch gezwungen, für typische, in allen Fällen äußerlich durchaus analog verlaufende Reaktionen verschiedene Erklärungen zu suchen und z. B. für die Alkoholatbildung seine Zuflucht zu einem komplizierten Reaktionsmechanismus zu nehmen, dem weder der Vorzug der Einfachheit noch der der Wahrscheinlichkeit zukommt.

Auch die interessanten Beobachtungen von A. Kaufmann über die γ-Umlagerung der Chinoliniumhydroxyde und über die Bildung der Cyanine bringen kein neues Moment in diese Frage, denn die γ-Umlagerung ist vom

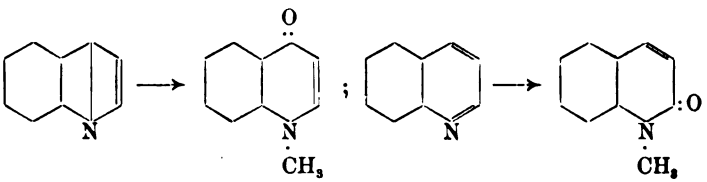
[1]) Journ. prakt. Chem. **84**, 230 (1911).

Digitized by Google

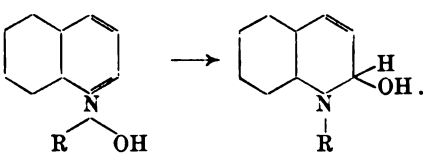
Akridin her längst bekannt. Ich habe seinerzeit[1]) auch die Möglichkeit von γ-Umlagerungen aus der damals schon bekannten Analogie zwischen der α- und γ-Stellung im Chinolin hergeleitet.

Ich schrieb 1893 wörtlich:

Je nach der Formel, die man für Chinolin annimmt, kann theoretisch die Bildung von α- oder γ-Chinolonen erwartet werden:



Die bisherigen Beobachtungen deuten aber nicht auf die Bildung von γ-Chinolonen, so daß angenommen werden muß, die Oxydihydrochinoline[2]) entstehen aus den Chinolinjodalkylaten im Sinne folgender Formeln:



Sobald aber auch in der Chinolinreihe die γ-Umlagerung nachgewiesen ist, muß natürlich diese Eventualität in jedem einzelnen Falle geprüft werden und ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß eine Anzahl als α-Derivate angesprochener Verbindungen sich als γ-Derivate erweisen können. So ist es z. B. nicht mehr sicher, ob die Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogen auf Chinolinjodmethylate stets nur α-substituierte Dihydrochinoline gibt.

Es ist aus den Umlagerungen in der aromatischen Reihe bekannt, daß geringfügige Änderungen in den Substituenten oder auch nur veränderte Versuchsbedingungen einen großen Einfluß auf die Orientierung ausüben und das

[1]) Russ. Journ. Chem. Phys. 1893, 214. Über die Einwirkung von Alkalien auf die Jodalkylate des Chinolins und ähnlicher Basen.

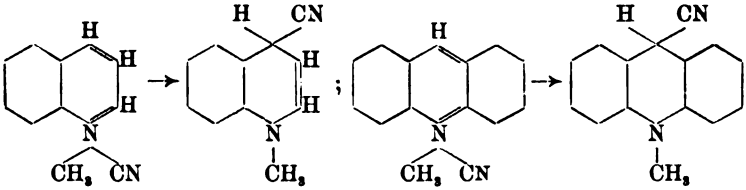
[2]) Nach der jetzigen Nomenklatur: Chinolanole.

Digitized by Google

Verhältnis der para- und ortho-Isomeren vollständig zugunsten des einen oder anderen verschieben können. Ähnlich mag auch die Ursache der bald nach α bald γ gerichteten Orientierung der Chinoliniumumlagerungen sein.

Die Bildung eines γ-Cyanchinolans aus quaternärem Chinoliniumcyanid ist aber bei einer Verbindung von der offenen Roserschen Formel nur unter Annahme eines komplizierten wenig wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus, der die Hypothese einer Anlagerung von Cyanwasserstoff zu Zimtaldehyd in 1,4-Stellung, also in bisher nicht beobachteter Weise in sich schließt, zu erklären.[1])

Diese Umlagerung ist aber ganz einfach vollkommen analog der Bildung des Cyanacridans aufzufassen:



VII. Über Pseudolaudanin;

von *Herman Decker* und *Theodor Eichler*.

Vor einigen Jahren haben Decker und Dunant[2]) aus Papaverin ein isomeres Phenolbetain dargestellt; durch Reduktion dieses N-Methylnorpapaveriniumbetains (I) haben wir eine Base erhalten, die *Pseudolaudanin* ge-

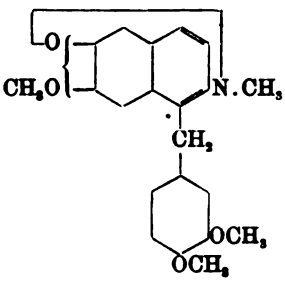
[1]) Danach sollte das Cyanhydrin des Zimtaldehyds die Konstitution $C_6H_5.CH(CN).CH:CH(OH)$ bzw. $C_6H_5.CH(CN).CH_2.CHO$ haben.

[2]) Diese Annalen 358, 288 (1908), Phenolbetaine aus Papaverin.

Digitized by Google

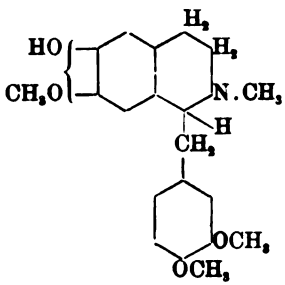
nannt sein möge, denn sie unterscheidet sich von dem im Opium von O. Hesse aufgefundenen Laudanin nur dadurch, daß sie die freie phenolartige Oxygruppe im Benzolkern des Isochinolinringes enthält (II), während in dem natürlichen Alkaloid diese Gruppe wahrscheinlich am Toluolrest haftet (III).

I.



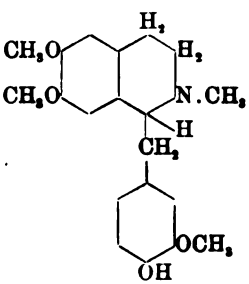
Phenolbetain des N-Methylnorpapaveriniums

II.



Pseudolaudanin

III.



Nat. Laudanin

Zur Darstellung des Phenolbetains, $C_{20}H_{21}NO_4$.

Nach folgender Vorschrift erhält man bis zu 60 Proz. Ausbeute an dieser Base:

20 g Papaverin und 7,6 g Dimethylsulfat werden in der a. a. O. beschriebenen Weise zum quaternären Salz vereinigt, in 1200 ccm Wasser gelöst, 18 Stunden lang im Wasserstoffstrome mit 80 g Barythydrat und 500 g Wasser im Sieden erhalten, vom Barytsulfat heiß abfiltriert, und bei 100° ein rascher Strom von Kohlensäure in das Filtrat eingeleitet, bis das Bariumcarbonat vollständig ausgefällt ist. Das frisch abgesogene Filtrat scheidet beim Er-

Digitized by Google

kalten Krystalle des Phenolbetains ab, die, abfiltriert und bei 110° vom Krystallwasser befreit, 12 g wogen. Das Filtrat enthält nur noch wenig Betain. Der Rest des Papaverins ist in das Phenylnaphtolderivat übergegangen, was auch an den während der Reaktion entweichenden Methylamindämpfen zu bemerken war, und findet sich in dem Bariumcarbonatniederschlag.[1])

Löslichkeit des wasserfreien Betains in Äthylalkohol von 95 Proz. bei 20°: 10 ccm nehmen 0,128 g des Betains auf.

Zinnchlorürdoppelsalz des Pseudolaudanins,

$C_{20}H_{25}O_4N.HCl.SnCl_2$.

10 Tle. Betain werden in alkoholischer Lösung mit 30 Tln. Zinn und 200 Tln. konz. Salzsäure auf dem Wasserbade reduziert. Der Bruchteil eines Tropfens Platinchloridlösung beschleunigt die Reaktion ganz außerordentlich, so daß sie nach 2—3 Stunden vollendet ist, während ihre Durchführung sonst mehrere Tage in Anspruch nimmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes schön krystallinisch ab. Der in Lösung befindliche Rest kann noch mittels gesättigter Kochsalzlösung vollends ausgefällt werden. Das Doppelsalz bildet große gelbliche Würfel, die sich aus verdünnter Salzsäure gut umkrystallisieren lassen und bei 182° schmelzen. Als ein Derivat des Zinnchlorürs besitzt das Salz reduzierende Eigenschaften.

0,1235 g gaben 0,1808 CO_2 und 0,0521 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_4NCl_3Sn$	Gef.
C	42,14	41,91
H	4,60	4,71
Sn	21,11	21,43

Pseudolaudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$ (Formel II).

Das Zinndoppelsalz wird in kochendem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem

[1]) Über die Bildung von Naphtolderivaten aus Papaverin, diese Annalen **362**, 306 (1908).

Digitized by Google

Filtrat fällt man die Base mit Sodalösung als schleimigen bald krystallinisch erstarrenden Niederschlag, der, aus 50prozentigem Alkohol krystallisiert, Nadeln vom unscharfen Schmelzp. 75—85° bildet, die Lösungsmittel gebunden enthalten. Als Phenol löst sich die Verbindung leicht in verdünnter Natronlauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure vollständig ausgefällt. Als Base löst sie sich in verdünnten Säuren.

Ein krystallinisches hygroskopisches *Chlorhydrat* kann durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung der Base erhalten werden. Das *Platinat* und das *Chromat* sind gleichfalls krystallinisch, aber leicht zersetzlich.

In Alkohol und Benzol ist die Base sehr leicht löslich. Petroläther fällt sie aus letzterem Lösungsmittel flüssig aus. Aus Ligroin und Petroläther erhielten wir die Base als ein weißes krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 112°. Wiederholte Analysen zeigten aber, daß diese Präparate einen Kohlenwasserstoff hartnäckig zurückhalten und im Vakuum nicht verlieren. Zur Analyse erwiesen sich die aus 50prozentigem Alkohol erhaltenen Krystalle, die im Vakuum auch erst allmählich das Lösungsmittel verlieren und schließlich einen Schmelzpunkt von 111° (bei 108° Sinterung) zeigen, als geeignet.

0,2210 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0,4518 AgJ.
0,1731 g „ 6 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.
0,1688 g „ 0,4327 CO_2 und 0,1134 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{16}NO(OCH_3)_3$	Gef.
C	69,92	69,91
H	7,39	7,59
N	4,09	4,09
$3(OCH_3)$	27,13	27,00

Pikrat des Pseudolaudanins, $C_{20}H_{25}NO_4.C_6H_3N_3O_7$.

Wir haben dieses Pikrat nicht in der üblichen Weise durch Fällen alkoholischer Lösungen der Base oder ihrer Salze mit alkoholischer Pikrinsäure darstellen

Digitized by Google

können. Erst als die krystallinische Base mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung übergossen wurde, entstand dieses, selbst in kaltem Alkohol sehr leicht lösliche Salz. Es bildet gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 162—163°.

0,1560 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{28}N_4O_{11}$	Gef.
N	9,81	9,57

Das *Perchlorat* des Pseudolaudanins ist ein schwer lösliches in Nadeln krystallisierendes Salz. Mit Bichromat in schwach saurer Lösung erwärmt, oxydiert sich die Base leicht unter Bildung von *Vanillinmethyläther.*

Mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann behandelt, bildet die Base eine krystallinische in Natronlauge unlösliche Benzoylverbindung.

Oxydiert man das Isolaudanin in neutraler Lösung mit Eisenchlorid, so bildet sich eine hochmolekulare Base, die genauer untersucht werden soll. Wir vermuten, daß hier eine ähnliche Reaktion wie die Bildung von β,β-Dinaphtol aus β-Naphtol einsetzt unter Bildung von Diisochinolinderivaten, eine Reaktion, die für Alkaloidsynthesen[1]) von großer Bedeutung wäre.

Mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung erhält man eine schwach gelbgrüne Färbung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht in der Kälte nach 5 Minuten etwa, in der Wärme sofort eine schwache Orangefärbung. Mit eisenchloridhaltiger konz. Schwefelsäure entsteht eine bordeauxrote Färbung. Für Laudanin ist in diesem Falle violettrot angegeben.

[1]) z. B. Corydalisalkaloide.

(Geschlossen am 3. Februar 1913.)

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Einlauf.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem:

Willstätter, Richard, Untersuchungen über Chlorophyll.

XXI. Derselbe und Lennert Forsèn, Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut des Physikal. Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.:

I. Freund, Martin, Untersuchungen über das Berberin.

II. Derselbe und Karl Fleischer, Über die Abkömmlinge des Benzyldihydroberberins.

III. Derselbe und Hanns Commesmann, Über Methyldihydroberberin und seine Abkömmlinge.

IV. Derselbe und Hanns Commesmann, Über Äthyldihydroberberin und seine Derivate.

V. Derselbe und Robert Lachmann, Über Isopropyldihydroberberin und seine Abkömmlinge.

VI. Derselbe und Harold Hammel, Über Isobutyldihydroberberin und seine Abkömmlinge.

VII. Derselbe und D. Steinberger, Über Octyldihydroberberin und Isoamyldihydroberberin sowie dessen Derivate.

VIII. Derselbe und Eugen Zorn, Über Phenyldihydroberberin und seine Derivate.

Digitized by Google